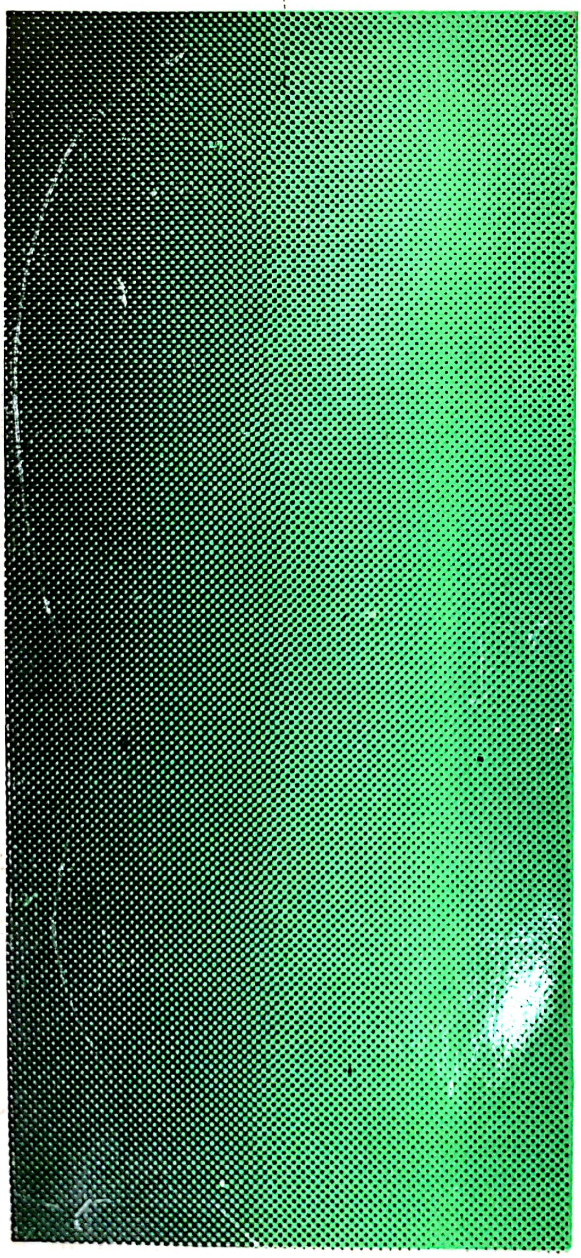
III
13.74-5
3

SERIA
INGINERIA
CHIMICĂ

GH. LUPUȘOR * ECAT. MERICĂ
C. GOREA * V. BUCEA-GORDUZA



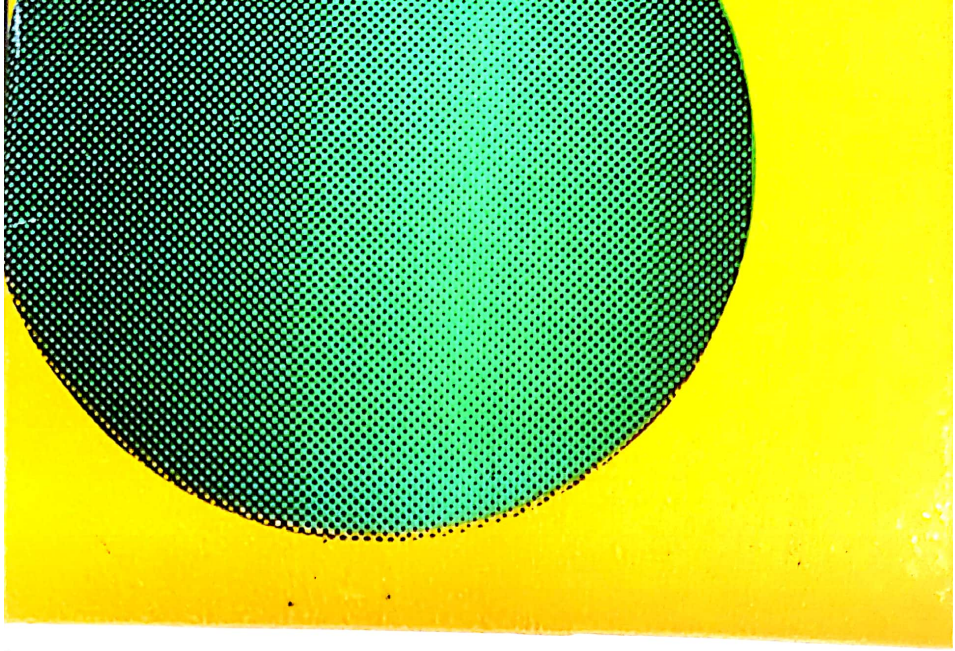
INGINERIA SINTEZEI INTERMEDIARILOR AROMATICI

BAZE TEORETICE

1

EDITURA TEHNICĂ

Scanned with OKEN Scanner



La elaborarea lucrării de față autorii au dorit să aducă o modestă contribuție la completarea literaturii tehnice de specialitate în domeniul ingineriei chimice organice.

În pofida fluxului informațional deosebit de bogat din diferitele domenii ale chimiei și ingineriei chimice, dificultatea corelării datelor și aplicării noțiunilor teoretice la problemele practice ale sintezei organice explică numărul redus al tratatelor de specialitate.

Structurarea materialului are un caracter de unicitate prin aceea că oferă „trusa de cunoștințe" utilă inginerului chimist pentru înțelegerea fenomenologiei chimice, fără de care conceperea inspirată și conducerea competentă a proceselor tehnologice sînt dificil, dacă nu imposibil, de realizat.

Din multitudinea de materiale acacesibile, în urma unei ample documentări, au fost selectate și sistematizate informațiile considerate absolut necesare pregătirii de specialitate a inginerului chimist organician.

Modul de abordare a tematicii permite cunoașterea — într-o succesiune logică, de la simplu la complex, de la chimismul reacției la modelarea procesului chimic — a problematicii ingineriei chimice în tehnologiile organice.

În strădunța de a conferi lucrării un caracter cît mai unitar autorii au încercat să păstreze un echilibru între noțiunile clasice și elementele moderne ale ingineriei chimice.

Cu convingerea că o lucrare de o atare complexitate este oricînd susceptibilă de a fi îmbunătățită, autorii își exprimă gratitudinea față de toți cei care prin sugestii făcute vor contribui la îmbogățirea conținutului.

Scanned with OKEN Scanner

Conf. dr. ing. GHEORGHE LUPUȘOR
ing. ECATERINA MERICA
ing. CAMELIA GOREA
ing. VALERIA BUCEA-GORDUZA

INGINERIA SINTEZEI INTERMEDIARILOR AROMATICI

BAZE TEORETICE, VOL. I

356.338

EDITURA TEHNICĂ
București — 1977

Scanned with OKEN Scanner

III 13,745
5 V 83
547
J-53

Lucrarea „Ingineria sintezei intermediarilor aromatici" are un caracter de unicitate în literatura română de specialitate, fiind prima de acest gen care prezintă aplicarea principiilor și noțiunilor moderne de inginerie chimică în sinteza intermediarilor aromatici.

Dată fiind importanța intermediarilor aromatici pentru industriile de medicamente, produse fito-farmaceutice, coloranți, lacuri și pigmenți, produse cosmetice, și diversificarea producției acestora, s-a impus cu stringență elaborarea unei lucrări unitare accesibilă specialiștilor în acest domeniu.

Numeroasele exemple de calcul, multitudinea datelor tabelate, schemele sinoptice conferă lucrării un caracter de utilitate imediată la nivelul cerințelor actuale.

Adresată numărului mare de specialiști care lucrează în prezent în industria de sinteză organică, institute de proiectări și de cercetare cît și studenților de la facultățile de chimie și de inginerie chimică lucrarea umple un gol din literatura de specialitate referitoare la industria intermediarilor aromatici.

2 7

Control științific : **Prof. dr. doc. Ioan Schneider**
Redactor : **Ing. Cecilia Simion**
Tehnoredactor : **Maria Trăsnea**
Coperta și supracoperta seriei : **Otto Necșoiu Paraschiv**

Bun de tipar : 06.05.1977.
Coli de tipar : 20. Tiraj : 3 250+75 exemplare legate.
C.Z. 66.062.23.

Intreprinderea poligrafică „Oltenia"
Str. Mihai Viteazul nr. 4, Craiova.
Comanda nr. 355.

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚA

Ultimele decenii constituie o perioadă în care industria chimică a cunoscut o dezvoltare impresionantă. Pe lîngă fabricațiile mai vechi care au suferit profunde transformări și înoiri, au fost prelucrate și introduse în practică noi procedee industriale și noi tehnologii, menite să îmbunătățească continuu indicii tehnico-economici ai producției, calitatea acesteia și să lărgească mult gama produselor fabricate.

Astăzi, industria chimică produce zeci de mii de produse și numărul lor este într-o continuă creștere.

În această dezvoltare și, totodată, diversificare a industriei chimice un rol de seamă îl are introducerea în practică a rezultatelor cercetării științifice și a experienței tehnologice, care au permis stabilirea unor principii generale și metode ce stau la baza complicatelor procese industriale.

Pentru conducerea industriei complexe, pentru generalizarea experienței tehnologice a diverselor fabricații, pentru adoptarea celor mai raționale și perfecționate tehnologii de la o serie de fabricații la alta este necesar să se formeze specialiști cu un larg orizont tehnic, buni cunoscători ai legilor generale și a metodelor specifice tehnologiei chimice.

De aceea, în condițiile actuale capătă o importanță din ce în ce mai mare cunoașterea bazelor teoretice ale tehnologiei chimice în pregătirea inginerilor chimiști. Aceasta dă posibilitatea de a generaliza și aplica cu succes principiile ingineriei chimice la cele mai variate procese industriale.

Nu mai puțin importantă din acest punct de vedere este și informarea curentă a specialiștilor cu cele mai noi realizări din domeniul în care aceștia își desfășoară activitatea. Această cerință, determinată și de ritmul rapid al dezvoltării, este satisfăcută în mare parte prin apariția unor materiale bine ordonate și sistematizate, care răspund în cea mai mare măsură necesităților în formarea inginerilor chimiști și în activitatea specialiștilor.

Volumul „Ingineria sintezei intermediarilor aromatici", prima parte a unei lucrări mai vaste privind tehnologia sintezelor organice, răspunde acestor deziderate.

Tematica lucrării se referă la problemele esențiale cu care este confruntată astăzi producția intermediarilor aromatici. Folosind cu multă competență noțiunile de termodinamică și cinetică chimică, ca și alte aspecte teoretice ale problemelor tratate, autorii își axează gîndirea pe drumul obligat al pro-

Scanned with OKEN Scanner

iectantului, căutînd să-i vină în ajutor cu toate elementele necesare, îndemnîndu-l totodată să discearnă și să gîndească creator.

În lucrare se fac ample referiri la calculul reactoarelor și la modelarea matematică. Aceasta a permis autorilor să abordeze cu o mai mare profunzime cele mai importante aspecte chimice și fizico-chimice din sinteza intermediarilor aromatici.

Literatura tehnică din țară și din străinătate dispune de relativ puține lucrări de sinteză în domeniul mult diversificat al intermediarilor aromatici, majoritatea din acestea avînd un caracter enciclopedic în care abundă elementele descriptive.

Folosind cu mult discernămînt datele prezentate în literatura de specialitate, prezenta lucrare reprezintă o privire originală a problemelor tratate, dovadă a cunoașterii aprofundate a domeniului și a unei bogate experiențe dobîndite de către autori în decursul activității didactice și de cercetare științifică proprie.

Din acest punct de vedere este de așteptat ca lucrarea să constituie o orientare pentru noi cercetări și studii într-un domeniu atît de important al industriei chimice.

Odată cu bunele urări pentru succesul cărții, felicităm Editura tehnică pentru inițiativa lăudabilă de a o publica.

Prof. dr. doc. ing. VASILE ABABI

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Cap. 1. **Ingineria reacţiilor chimice organice** 9

1.1. Caracteristicile industriei de sinteză organică 9
1.2. Ştiinţa ingineriei chimice şi corelarea acesteia cu ştiinţele fundamentale. Reactorul chimic — sediul reacţiei chimice 10

Cap. 2. **Materia primă aromatică** 16

2.1. Obţinerea hidrocarburilor aromatice 16
2.1.1. Distilarea uscată a huilei 16
2.1.2. Prelucrarea petrolului 18
2.2. Direcţii de utilizare a hidrocarburilor aromatice 21
Bibliografie 21

Cap. 3. **Mecanisme de reacţie** 25

3.1. Mecanisme de reacţie în sinteza organică 25
3.1.1. Tipuri de procese fundamentale în seria aromatică 25
3.1.2. Reţele de reacţii în sinteza organică 26
3.1.3. Mecanisme de reacţie în proiectarea reactoarelor 27
3.1.4. Relaţia mecanism — date experimentale 32
3.1.5. Trecerea de la stoichiometrie şi viteză de reacţie la mecanism de reacţie 33
3.1.6. Corelaţia date termodinamice — date cinetice şi indicarea căilor de reacţie probabile 35
3.2. Factori orbitali în chimia organică 37
3.2.1. Teoria perturbaţiei şi reactivitatea compuşilor organici 37
3.2.2. Interacţiunea orbitalelor în cursul desfăşurării reacţiei 39
3.2.3. Starea aromatică 41
3.3. Relaţii între structura chimică şi reactivitate 49
3.3.1. Interacţii intramoleculare 49
3.3.2. Relaţii liniare de energie liberă. Ecuaţia Hammett 53
3.4. Tipuri de reacţii aplicate în procesele fundamentale din seria aromatică . 55
3.4.1. Substituţia electrofilă aromatică 55
3.4.2. Substituţia nucleofilă aromatică 74
Bibliografie 77

Cap. 4. **Bilanţul de materiale** 79

4.1. Specificul bilanţului de materiale în tehnologiile organice 79
4.2. Forma generală a bilanţului de materiale 80

Scanned with OKEN Scanner

4.3. Bazele teoretice ale bilanțului de materiale 81
4.3.1. Legea conservării masei 81
4.3.2. Stoichiometrie 83
4.4. Conversie. Randament 85
4.4.1. Randamentul în sisteme cu mai multe stadii și recirculare. Calculul consumurilor specifice în aceste sisteme 87
4.5. Compoziția masei de reacție 92
4.5.1. Exprimarea compoziției 92
4.5.2. Exprimarea concentrației 93
4.5.3. Exprimarea concentrației amestecurilor de gaze 95
4.6. Alcătuirea bilanțului de materiale pentru procesele fundamentale din industria de sinteză organică 96
4.6.1. Clasificarea bilanțurilor de materiale 96
4.6.2. Alegerea unității de calcul 69
4.6.3. Alcătuirea bilanțului de materiale în sisteme fără reacție chimică. Amestecarea soluțiilor 97
4.6.4. Alcătuirea bilanțului de materiale în sisteme cu reacție chimică . 103
Bibliografie 109

Cap. 5. **Bilanțul termic** 111

5.1. Definiție. Probleme generale 111
5.2. Legile termodinamicii 111
5.2.1. Funcții termodinamice 111
5.2.2. Căldura de formare a substanțelor 114
5.2.3. Efectul termic al reacțiilor chimice 114
5.2.4. Variația entropiei cu temperatura și presiunea 118
5.2.5. Căldura de combustie 118
5.3. Echilibrul chimic 118
5.3.1. Criteriile echilibrului chimic 118
5.3.2. Variația energiei libere Gibbs cu temperatura 120
5.3.3. Energia liberă Gibbs și constanta de echilibru 120
5.3.4. Echilibrul în sisteme chimice complexe 123
5.3.5. Ireversibilitatea termodinamică în ingineria chimică 124
5.4. Metode de estimare a funcțiilor și mărimilor termodinamice 129
5.4.1. Estimarea căldurilor de formare ale compușilor organici 131
5.4.2. Estimarea capacităților calorice 161
5.4.3. Estimarea entropiei 163
5.4.4. Calculul aproximativ al căldurii de formare, capacității calorice și entropiei standard, pentru substanțele organice în stare de gaz ideal 168
5.4.5. Estimarea constantei de echilibru 179
5.4.6. Estimarea unor mărimi fizice necesare în calculul termodinamic . 186
5.5. Estimarea efectelor termice ale unor procese fundamentale din industria de sinteză organică 189
5.5.1. Bilanțul termic al amestecării acizilor 189
5.5.2. Bilanțul termic al proceselor însoțite de reacție chimică 197
Bibliografie 209

Cap. 6. **Cinetica chimică** 212

6.1. Obiectivele cineticii chimice 212
6.2. Clasificarea reacțiilor chimice 213
6.3. Viteza de reacție 214
6.3.1. Definirea vitezei de reacție 214
6.3.2. Molecularitate. Ordin de reacție 215
6.3.3. Factorii care influențează viteza de reacție 218
6.4. Determinarea ecuației de viteză 221
6.4.1. Reacții omogene 221

Scanned with OKEN Scanner

6.4.2. Reacţii reversibile 226
6.4.3. Reacţii complexe 228
6.5. Cinetica reacţiilor eterogene 233
6.5.1. Clasificarea reacţiilor eterogene 233
6.5.2. Caracteristicile reacţiilor eterogene. Importanţa fenomenelor de transfer 234
6.5.3. Reacţii eterogene necatalitice. Reacţii fluid-solid 236
6.5.4. Reacţii eterogene fluid-fluid 240
6.5.5. Reacţii fluid-solid catalitice 247
Bibliografie 263

Cap. 7. **Reactorul — sediul reacţiei chimice** 266

7.1. Tipuri de reactoare 266
7.1.1. Reactoare discontinui 267
7.1.2. Reactoare continui 268
7.1.3. Reactoare semicontinui 268
7.2. Ecuaţii de dimensionare pentru reactoare 269
7.2.1. Reactoare ideale 269
7.2.2. Compararea tipurilor de reactoare ideale 275
7.3. Alegerea condiţiilor optime de operare a reactorului 282
7.3.1. Regimul optim de temperatură 282
7.3.2. Raportul optim al reactanţilor 284
7.3.3. Timpul de contact 286
7.3.4. Corelaţia productivitate maximă — încărcare optimă pentru reactorul discontinuu 286
Bibliografie 288

Cap. 8. **Elemente de modelare matematică** 289

8.1. Obiectivele modelării 289
8.2. Alcătuirea modelului cinetic 293
8.2.1. Modelarea unei reacţii chimice elementare 294
8.2.2. Modelarea unui sistem de reacţii chimice complexe 295
8.2.3. Modelarea cinetică a reacţiilor chimice în sisteme catalitice eterogene 303
Bibliografie 312

Scanned with OKEN Scanner

1. INGINERIA REACȚIILOR CHIMICE ORGANICE

1.1 CARACTERISTICILE INDUSTRIEI DE SINTEZĂ ORGANICĂ

Furnizoare a unei game foarte largi de produse cu aplicabilitate practică în toate domeniile vieții economice, industria de sinteză organică ridică probleme extrem de complexe atît în ceea ce privește conceperea, cît și conducerea și controlul proceselor tehnologice.

Marea complexitate a industriei de sinteză organică este determinată de particularitățile sale care, în esență, pot fi rezumate astfel:

— obținerea unui număr mare de produse intermediare și finite;

— obținerea unei producții foarte diversificate printr-un număr relativ redus de transformări chimice;

— existența unor fabricații deosebit de complexe;

— existența mai multor variante tehnologice pentru obținerea unuia și aceluiași produs;

— necesitatea unei continui dezvoltări și perfecționări.

Este interesant de remarcat faptul că numărul mare de produse organice intermediare și finite se sintetizează prin aplicarea unui număr relativ mic de procese chimice fundamentale: sulfonare, nitrare, reducere, halogenare, topire alcalină, oxidare, diazotare și cuplare, alchilare, acilare, esterificare, hidroliză. De asemenea, caracteristic sintezei compușilor organici este succesiunea mai multor faze de fabricație care pot include diferite procese chimice fundamentale alternînd cu diverse operații fizice.

Ceea ce complică tehnologiile de sinteză este faptul că reacțiile chimice pot avea loc în sisteme cu structuri diferite, omogene sau eterogene, acestea din urmă avînd ponderea cea mai mare. Existența reacțiilor secundare, paralele și consecutive, aduce un plus de complexitate prin scăderea randamentului și purității produsului util. Apare necesitatea unui control riguros al procesului, a unor purificări avansate, dificil de realizat la indici economici ridicați, precum și a valorificării subproduselor.

Scanned with OKEN Scanner

Numărul mare de variante tehnologice existente pentru obținerea unui produs diferențiază net industria de sinteză organică de celelalte ramuri ale industriei chimice și impune o analiză riguros științifică în vederea stabilirii variantei tehnologice optime.

Condiția competitivității produselor de mic tonaj și necesitatea introducerii de noi tehnologii datorită uzurii morale rapide a acestora au impus industriei de sinteză fină un ritm înalt de dezvoltare și continuă perfecționare.

1.2 ȘTIINȚA INGINERIEI CHIMICE ȘI CORELAREA ACESTEIA CU ȘTIINȚELE FUNDAMENTALE. REACTORUL CHIMIC — SEDIUL REACȚIEI CHIMICE

Multitudinea și complexitatea problemelor de concepere și exploatare ale reactorului au determinat apariția, pe parcursul evoluției ingineriei, a unui nou domeniu cu caracter specific, ingineria reacției chimice.

Conceptul de ingineria reacției chimice definește procesul de aplicare a diferitelor principii și procedee științifice în vederea analizei tuturor fenomenelor implicate într-un sistem chimic și alcătuirii unui model descriptiv suficient de detaliat, astfel încît să devină posibilă realizarea fizică a sistemului în condiții optime.

Caracteristica distinctivă a ingineriei reacției chimice este abordarea sistemelor interactive de ordin superior, de o considerabilă complexitate, determinată de corelarea dintre fenomenele fizice, de exemplu difuziunea, și cinetica chimică pură.

În stadiul incipient de dezvoltare a ingineriei chimice s-au studiat cu precădere fenomenele fizice pure, ca extracția, transferul de căldură etc.

Ulterior, interesul crescînd îndreptat asupra analizei reacțiilor s-a soldat cu reorientarea cercetării spre reactorul chimic, cu considerarea operațiilor unitare din punctul de vedere al interacțiunii lor cu transformarea chimică.

În ansamblul instalației tehnologice, reactorului îi revine rolul primordial. Analiza sa este o problemă deosebit de importantă și dificilă deoarece, în afară de aspectele pur cinetice, proprii reacției chimice, reactorul poate prezenta :

— caracteristicile unui aparat de transport al fluidelor ;
— caracteristicile unui aparat de transfer de masă și de căldură ;
— necesitatea agitării, a prezenței catalizatorilor ;
— condiții de lucru extreme (presiuni și temperaturi foarte ridicate sau foarte scăzute) ;
— existența în contact a diferitelor faze (gazoase, lichide, solide).

De asemenea, reactorul impune probleme severe de control și necesită un bilanț economic riguros, astfel încît să prezinte certitudinea obținerii produsului cu aceiași indici calitativi, în aceleași cantități cu cheltuieli minime.

Scanned with OKEN Scanner

Analiza completă a reactorului chimic se bazează pe înțelegerea proceselor fizico-chimice și mecanice și reclamă interacțiunea cunoștințelor inginerești cu științele fundamentale (fig. 1.1).

Complexitatea proceselor chimice se datorește:

— numărului mare de parametri implicați;

— numărului mare de relații între parametri;

— influenței reciproce a parametrilor, modificarea unuia conducînd la variații liniare sau neliniare ale celorlalți;

— apariției unor direcții concurente ale procesului.

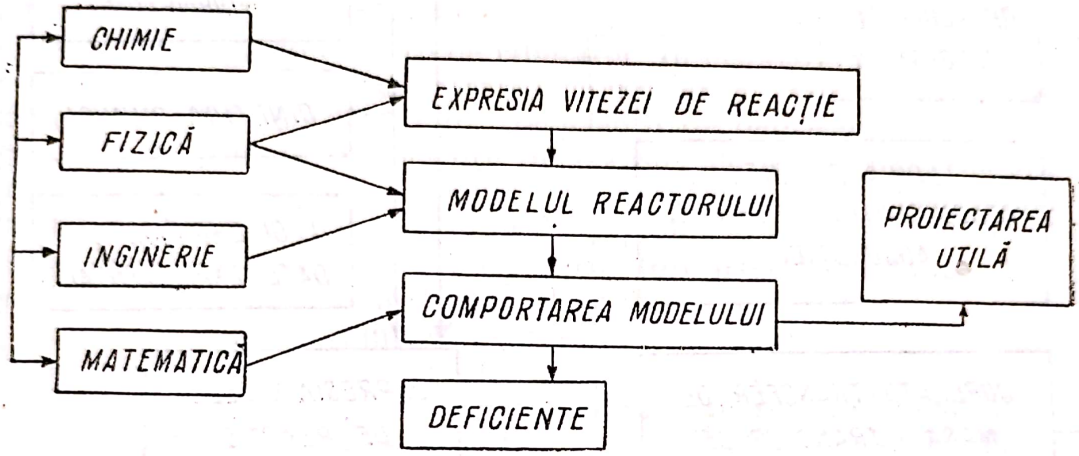


Fig. 1.1. Corelația dintre ingineria chimică și științele fundamentale

Cunoașterea unor procese de o atare complexitate reclamă reprezentarea lor prin intermediul modelelor, adică a unor relații matematice între parametrii procesului.

Alcătuirea modelului matematic se bazează pe:

— principii de conservare a unor cantități extensive (masă, energie, sarcină electrică, moment);

— legile echilibrului static, care exprimă echilibrul mecanic, fizic sau chimic și care sînt aplicații, sub diferite forme, ale principiului I al termodinamicii;

— legile cineticii, care exprimă direcția și viteza transformărilor chimice în sistem (fig. 1.2).

La analiza și utilizarea lor, modelele se împart în grupe care țin seama de fenomenele chimice pure, determinate de cinetica chimică clasică, și grupe care țin seama de transferul de masă și de energie în procesul interacțiunii chimice, ceea ce aduce în discuție noțiunile de micro și macrocinetica proceselor chimice.

Microcinetica studiază interacțiunile din procesul chimic la nivelul molecular, la o scară ce nu depășește dimensiunile drumului liber mijlociu al moleculelor. La scara interacțiunii moleculare se mai pot menționa caracteristici ca: viscozitatea (frecarea moleculară) conductibilitatea termică (transferul molecular de căldură), difuzia moleculară (transfer molecular de masă). Cinetica chimică clasică operează cu ecuații cinetice care corespund microstărilor.

Scanned with OKEN Scanner

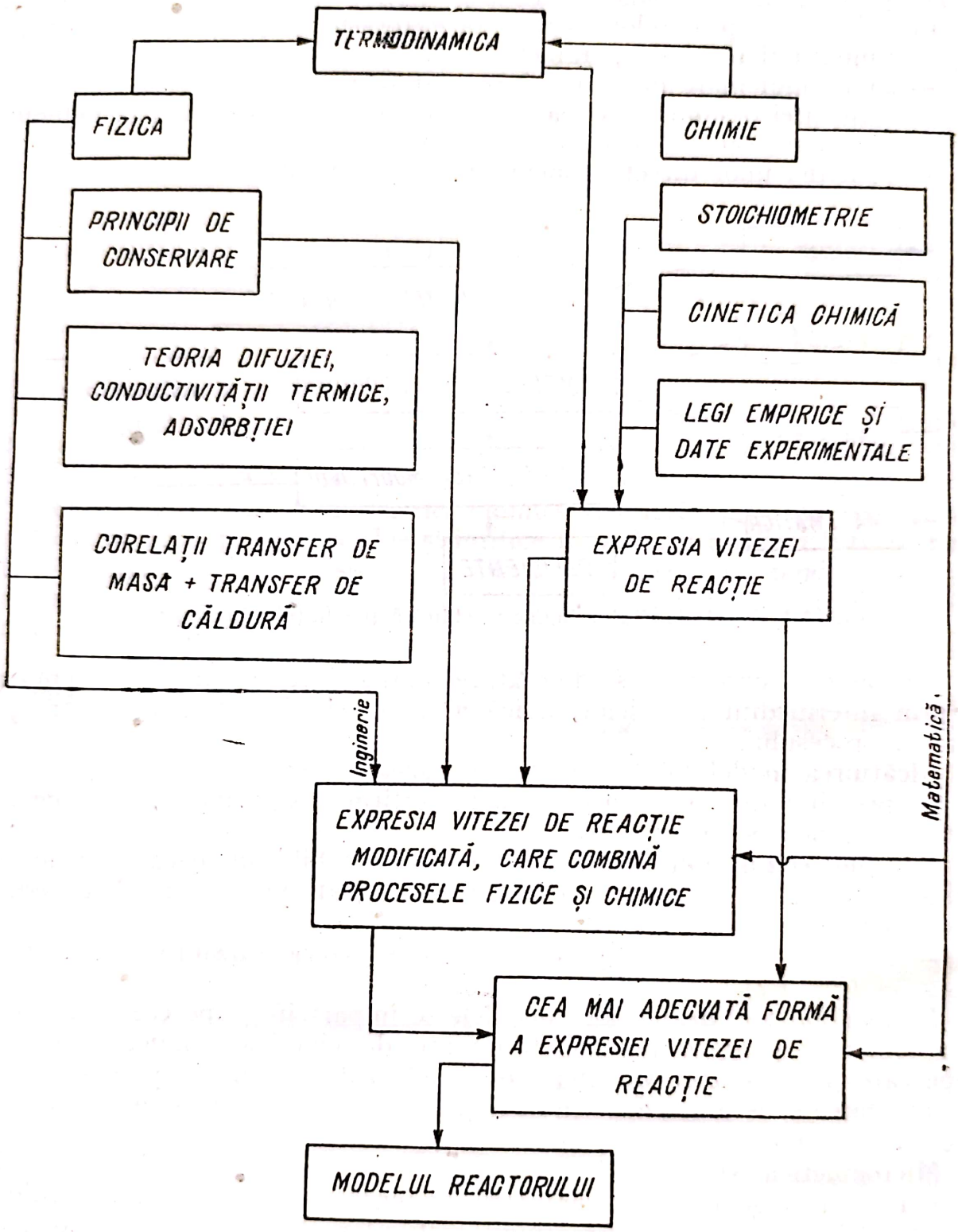


Fig. 1.2. Alcătuirea modelului matematic al reactorului prin intermediul găsirii celei mai adecvate forme a expresiei vitezei de reacţie

Scanned with OKEN Scanner

Macrocinetica studiază interacțiunea dintr-un proces chimic la nivelul agregatelor de molecule, la dimensiunile vîrtejurilor, incluziunilor gazoase sau picăturilor, la dimensiunile așa-numitelor macroparticule.

Problema fundamentală a macrocineticii este stabilirea legilor transferului de substanță și energie la nivel macroscopic, în condiții reale de desfășurare a proceselor chimice. Această problemă constă în stabilirea distribuției concentrațiilor și temperaturilor într-un reactor, în funcție de fluxurile de reactanți, transferul de căldură, existența difuziei.

Evident, studiul complet al proceselor chimice este condiționat de luarea în considerație, într-un tot unitar, a aspectelor macro- și microcinetice. Astfel, microcinetica procesului — mecanismul de reacție și ecuațiile cinetice — se stabilește în condiții de laborator. În instalația pilot, pe un anumit tip de reactor, se stabilesc parametrii modelului, care determină macrocinetica procesului : se determină coeficienții de deplasare liniară și radială, regimurile de curgere, coeficienții de transfer de masă și de căldură. Apoi, parametrii micro și macrocinetici se reunesc într-un model matematic complet pe baza căruia, cu ajutorul mașinilor electronice de calcul, se pot obține funcții grafice și numerice între toți parametrii procesului, cu găsirea optimului, folosind metodele obișnuite de optimizare.

Conceperea reactorului adecvat pentru un anume proces chimic unitar implică rezolvarea a două probleme primordiale :

— tipul transformărilor chimice posibile în sistemul analizat ;

— variația în timp a sistemului, explicitată prin ecuațiile vitezelor de reacție.

În timp ce termodinamica chimică pune la dispoziție relații referitoare la viabilitatea procesului considerat și la probabilitatea sa de desfășurare în raport cu celelalte transformări posibile, cinetica chimică oferă informații asupra vitezei globale de desfășurare a procesului, cu considerarea în sens macrocinetic a fenomenelor de transfer de masă și de căldură.

Studiul termodinamic al procesului permite să se dispună de criterii asupra importanței reacției și de datele termodinamice necesare calculelor inginerești.

Studiul relațiilor de fază între reactanți dă indicațiile necesare limitării condițiilor de lucru și face posibilă cunoașterea, pe timpul desfășurării reacției, a stării reactanților și produselor de reacție.

Odată cunoscute sau evaluate proprietățile termodinamice ale sistemului studiat, obținerea de relații sistem-timp, ceea ce constituie obiectul cineticii chimice, devine esențialmente necesară.

Multă vreme, conceperea reactoarelor chimice a fost bazată, și în unele cazuri mai este încă, pe un anumit empirism datorită, în principal, absenței cunoștințelor referitoare la cinetica reacțiilor chimice și incertitudinii factorilor de extrapolare.

În cazul proceselor de sinteză organică această dificultate este accentuată și de faptul că, nici chiar în interiorul unei serii omoloage nu se poate prevedea viteza de reacție a unui termen, luînd drept criteriu de comparație un altul.

În pofida progreselor înregistrate la nivelul studierii mecanismelor de reacție prin metodele chimiei cuantice și statisticii matematice, teoria nu

Scanned with OKEN Scanner

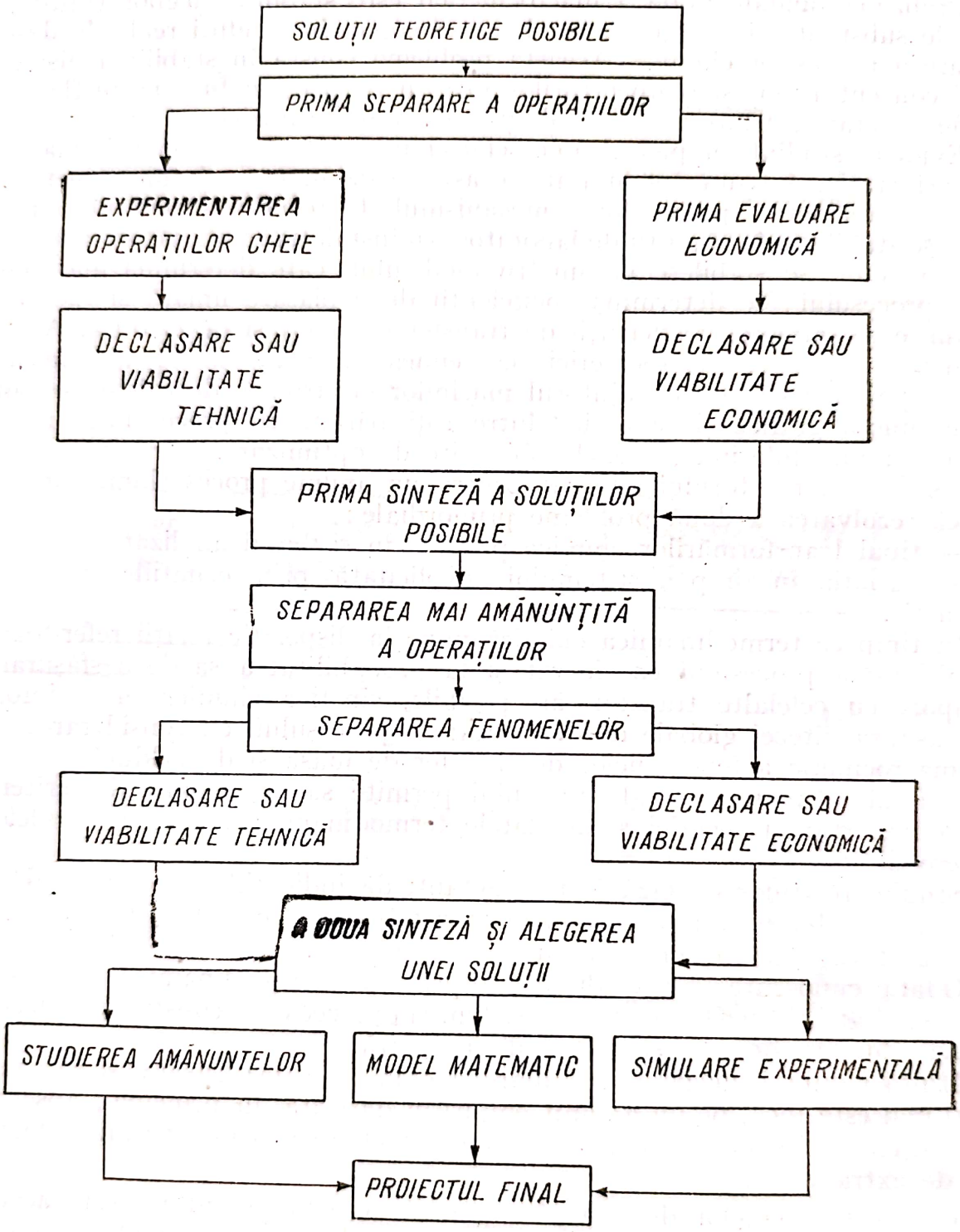


Fig. 1.3. Elaborarea strategiei

Scanned with OKEN Scanner

a atins încă stadiul necesar elaborării unor metode de calcul pentru evaluarea exactă, sau în limite acceptabile, a vitezelor de reacție.

În lipsa unor soluții teoretice general valabile, cercetarea de laborator și pe instalații pilot furnizează datele necesare estimării vitezelor de reacție. Dealtfel, ingineria chimică este o știință aplicată și, prin urmare, progresul său este condiționat de experimentare ; nici un proces nu poate fi elaborat fără investigarea experimentală adecvată.

În urma studiilor experimentale la diferite nivele, a studiilor semiindustriale pe instalații pilot și a studiilor teoretice, care implică modele matematice și predeterminări prin calcul, se trece la elaborarea *strategiei*.

Strategia dă posibilitatea alegerii soluției optime ținînd seama în același timp de perspectivele de viitor. Elaborarea strategiei presupune :

— experiență ;

— intuiție ;

— considerarea tehnicilor de cercetare operațională și a metodelor de lucru și organizare, și comportă mai multe faze (fig. 1.3).

Marele efort economic care corespunde investițiilor și scăderea, de fiecare dată mai importantă, a perioadei de timp ce se scurge de la descoperirea din laborator și punerea în practică a procesului industrial propriu-zis, au necesitat punerea la punct, în cele mai bune condiții, a bazelor științifice și tehnice ale conceperii instalațiilor chimice.

Pentru o bună înțelegere a fenomenologiei chimice, ca efect al sistematizării cunoștințelor teoretice și datelor experimentale, cît și pentru prelucrarea judicioasă a informațiilor obținute, inginerul chimist trebuie să posede un orizont științific suficient de larg și abilitatea de a gîndi creator.

Scanned with OKEN Scanner

2. MATERIA PRIMĂ AROMATICĂ

2.1 OBȚINEREA HIDROCARBURILOR AROMATICE

Obținerea intermediarilor necesari pentru industria de coloranți, medicamente, insecticide, fibre sintetice, detergenți, materiale plastice se bazează pe folosirea unor mari cantități de materii prime, o pondere considerabilă revenind hidrocarburilor aromatice: benzen, toluen, xileni, naftalină, antracen.

Principalele surse de materie primă aromatică sînt:

— gudronul, obținut la distilarea uscată a huilei și

— petrolul.

2.1.1 DISTILAREA USCATĂ A HUILEI

Distilarea uscată a huilei, la temperaturi ce pot atinge 1 000°C, duce la formarea de gaze, cocs, ape amoniacale și gudron.

Conținutul de hidrocarburi aromatice în gudron este condiționat de natura huilei și de temperatura la care se face distilarea.

În procesul distilării huilei, cocsul rămîne în camerele de piroliză, iar vaporii și gazele se răcesc, separîndu-se pe de-o parte gazele necondensate, iar pe de altă parte, lichidul negru, vîscos, numit gudron.

2.1.1.1 Prelucrarea gazelor necondensate

Gazele necondensate reprezintă o sursă importantă de hidrocarburi aromatice, cu punct de fierbere mai scăzut: benzen, toluen, xileni etc.

Procesul de separare a benzenului, numit debenzenizare, se poate realiza în două moduri:

a) prin extracție cu ulei greu, obținut din gudron (fracțiunea 230—300°C) sau din petrol (fracțiunea 250—350°C). Din uleiul greu, după saturare cu gaze necondensate, se obține benzenul brut, prin distilare.

b) prin trecerea gazelor peste cărbune activ granulat. După saturarea cărbunelui cu gaze, benzenul reținut se antrenează cu vapori de apă. Amestecul de benzen și vapori de apă condensează; stratul de benzen se separă prin decantare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.1

Fracţiunile obţinute la distilarea gudronului de huilă

Fracţiunile obţinute	Densitatea	Compoziţia chimică	Procedeele de prelucrare a fracţiunilor	Produsele separate
Ulei uşor (35—170°C)	0,9—0,96	*Hidrocarburi alifatice* *Hidrocarburi aromatice :* benzen, toluen, xileni, etil-benzen, mesitilen, stiren *Compuşi azotaţi :* anilină, acetonitril, pirol, piridină, metil-piridine *Compuşi sulfuraţi :* sulfură de carbon, tiofen	Distilări şi cristalizări fracţionate	a) Benzen uşor (80—135°C) b) Benzen greu (135—165°C) c) Ulei fenolic (165—195°C)
Ulei mijlociu (170—240°C)	1,01	*Hidrocarburi :* naftalină, inden, penta- şi hexa-metil-benzeni, 1- şi 2-metil-naftaline *Fenoli :* fenol, crezoli, xilenoli, *Compuşi azotaţi :* toluidină, chinolină	Cristalizări Distilări fracţionate Tratare cu hidroxid de sodiu şi acidulare	Naftalină a) Benzen greu (135—165°C) b) Ulei fenolic (165—195°C) c) Ulei cu naftaline (195—220°C) Fenoli
Ulei greu (240—270°C)	1,04	Naftalină, metil- şi dimetil-naftaline, acenaften, difenil, indol, 1- şi 2-naftoli, metil-chinoline	Cristalizări şi purificări	Naftalina pură
Ulei antracenic (270—360°C)	1,1	Antracen, metil-antracen, fenantren, fluoren, acridină, carbazol, fenoli superiori	Distilări, cristalizări	Antracen
Reziduu (smoala)		Piren, crisen, hidrocarburi superioare neidentificate		

35.338

BIBLIOTECA ... „GH. ASACHI"

Scanned with OKEN Scanner

2.1.1.2 Prelucrarea gudronului

Gudronul obținut la distilarea huilei este un lichid negru, cu densitatea de 1,1—1,3, fiind constituit dintr-un amestec de uleiuri și cărbune dispersat.

Operațiile aplicate la separarea constituienților gudronului sînt:

— operații fizice (distilare, cristalizare, filtrare la cald, filtrare la rece);

— operații chimice (extracție acidă, extracție alcalină).

La prima distilare a gudronului se obțin fracțiunile prezentate în tabelul 2.1, care cuprinde, de asemenea, modul de prelucrare a acestora.

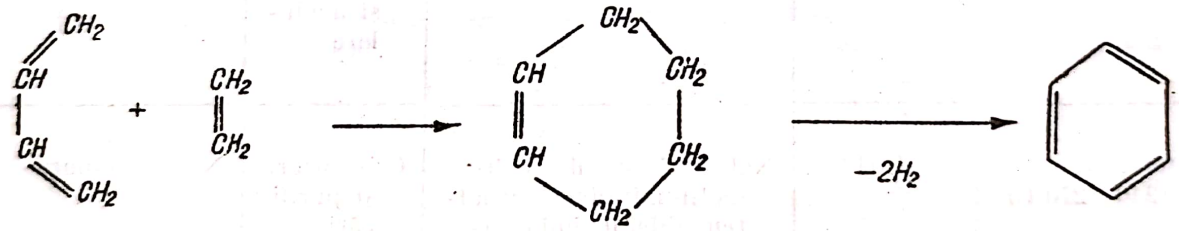
2.1.2 PRELUCRAREA PETROLULUI

Prelucrarea fracțiunilor petroliere în vederea aromatizării reprezintă calea principală de obținere a hidrocarburilor aromatice, necesare industriei organice, și se realizează prin procedee de cracare termică, reformare catalitică, izomerizare, dezalchilare.

2.1.2.1 Cracarea termică

În procesul de cracare termică factorul principal de aromatizare a hidrocarburilor alifatice este temperatura. Prin prelucrare la temperaturi de pînă la 700°C anumite fracțiuni de petrol (motorine) duc la formarea de etenă. Prin dehidrogenare, etena trece în butadienă. Are loc condensarea dienică dintre butadienă și etenă, urmată de dehidrogenare, cu formarea benzenului, conform schemei de reacții:

fracția motorină $\rightarrow CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_2 = CH—CH = CH_2$



În mod similar, din butadienă și propenă rezultă toluen, iar din butadienă și benzen rezultă naftalină.

În procesul cracării termice, prin ridicarea temperaturii, se desfășoară reacții complexe de: scindare, dehidrogenare și polimerizare, care conduc la formarea de hidrocarburi aromatice.

2.1.2.2 Reformarea catalitică

În procedeele de reformare catalitică rolul catalizatorului este decisiv, natura acestuia avînd o puternică influență asupra compoziției amestecului de hidrocarburi obținut. Rezultatele prelucrării sînt condiționate și de alegerea potrivită a fracțiunilor petroliere separate la distilarea primară a țițeiului.

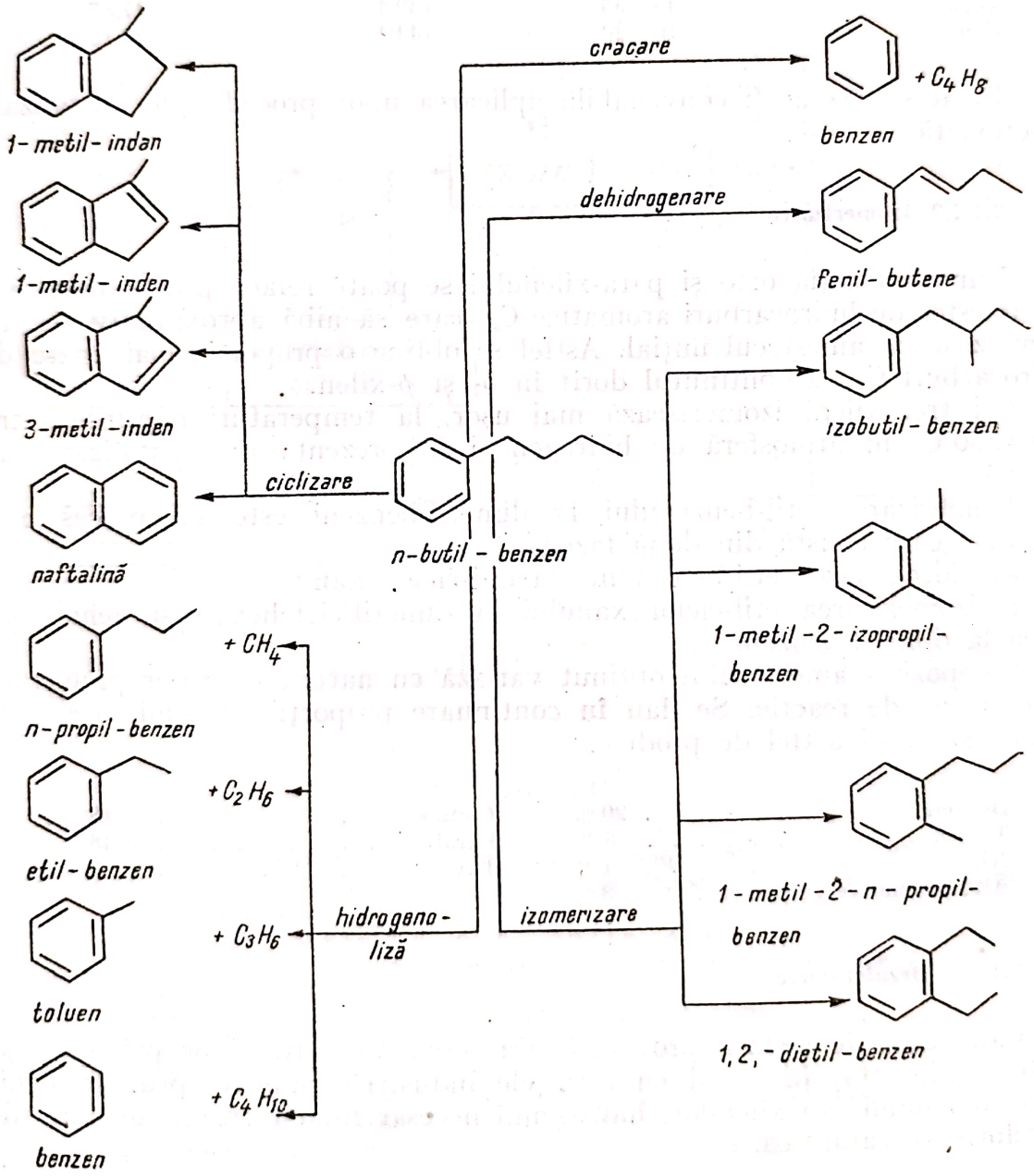
Scanned with OKEN Scanner

Astfel, pentru obținerea benzenului se utilizează fracțiunea C_6 (distilată între 60—95°C), pentru obținerea toluenului fracțiunea C_7 (distilată între 95—120°C), iar pentru obținerea xilenilor fracțiunea C_8 (120—150°C).

Diferitele procedee industriale aplicate (Platforming, Hydroforming, Powerforming etc.) se bazează pe folosirea unor catalizatori de platină sau vanadiu.

În timpul procesului de reformare au loc simultan mai multe tipuri de reacții, iar natura catalizatorului și valoarea intervalului de temperatură au o influență decisivă asupra preponderenței anumitor transformări.

De exemplu, studiul reformării catalitice a n-butil-benzenului cu catalizatori de platină pe diferiți suporți (silicagel, aluminosilicat etc.) a condus la stabilirea următoarelor direcții posibile de transformare :



Scanned with OKEN Scanner

Aromatizarea fracțiunilor petroliere prin reformare catalitică nu este niciodată completă, având loc în proporție de aproximativ 50%. Separarea compușilor aromatici din amestecul obținut se realizează prin extracție selectivă cu anumiți solvenți (dimetil-sulfoxid, dimetilformamidă etc.).

Separarea diferiților constituenți ai fazei aromatice se face prin distilare. Este dificilă separarea prin distilare a izomerilor fracției C_8, care prezintă următoarea compoziție:

	Proporția %	Punct de fierbere, °C	Punct de cristalizare, °C
Etil-benzen	15—25	136,2	—94,97
Para-xilen	13—18	138,4	+13,26
Meta-xilen	45—55	139,1	—47,87
Orto-xilen	10—20	144,1	—25,18

În acest caz ar fi convenabilă aplicarea unor procedee de cristalizare fracționată.

2.1.2.3 Izomerizarea

După extracția orto și para-xilenului se poate reface prin izomerizare un amestec de hidrocarburi aromatice C_8, care să aibă aproximativ aceeași compoziție cu amestecul inițial. Astfel se obține o proporție mai mare de hidrocarburi C_8 cu conținutul dorit în *o*- și *p*-xilen.

Cei trei xileni izomerizează mai ușor, la temperaturi cuprinse între 450—550°C, în atmosferă de hidrogen și în prezența unui catalizator de platină.

Izomerizarea etil-benzenului la dimetil-benzeni este un proces mai complex, care constă din două faze:

a) hidrogenarea etil-benzenului la etil-ciclohexan;

b) izomerizarea etil-ciclohexanului la dimetil-ciclohexan și dehidrogenarea la dimetil-benzeni.

Compoziția amestecului obținut variază cu natura fracțiilor prelucrate și condițiile de reacție. Se dau în continuare proporțiile posibile ale componentelor unui astfel de produs:

Benzen	20%	Olefine	18%
Toluen	8%	Parafine	48%
Xileni	1%	Diverse	2%
Alte aromatice	3%		

2.1.2.4 Dezalchilarea

Cantitatea de benzen provenită din prelucrarea fracțiilor petroliere se poate suplimenta, în acord cu cerințele industriei chimice, prin dezalchilarea toluenului sau xilenilor, hidrogenul necesar fiind furnizat de unitățile de reformare catalitică.

Scanned with OKEN Scanner

2.2 DIRECȚII DE UTILIZARE ALE HIDROCARBURILOR AROMATICE

Hidrocarburile aromatice sînt solvenți excelenți pentru un mare număr de rășini naturale sau sintetice și materiale plastice (fig. 2.1).

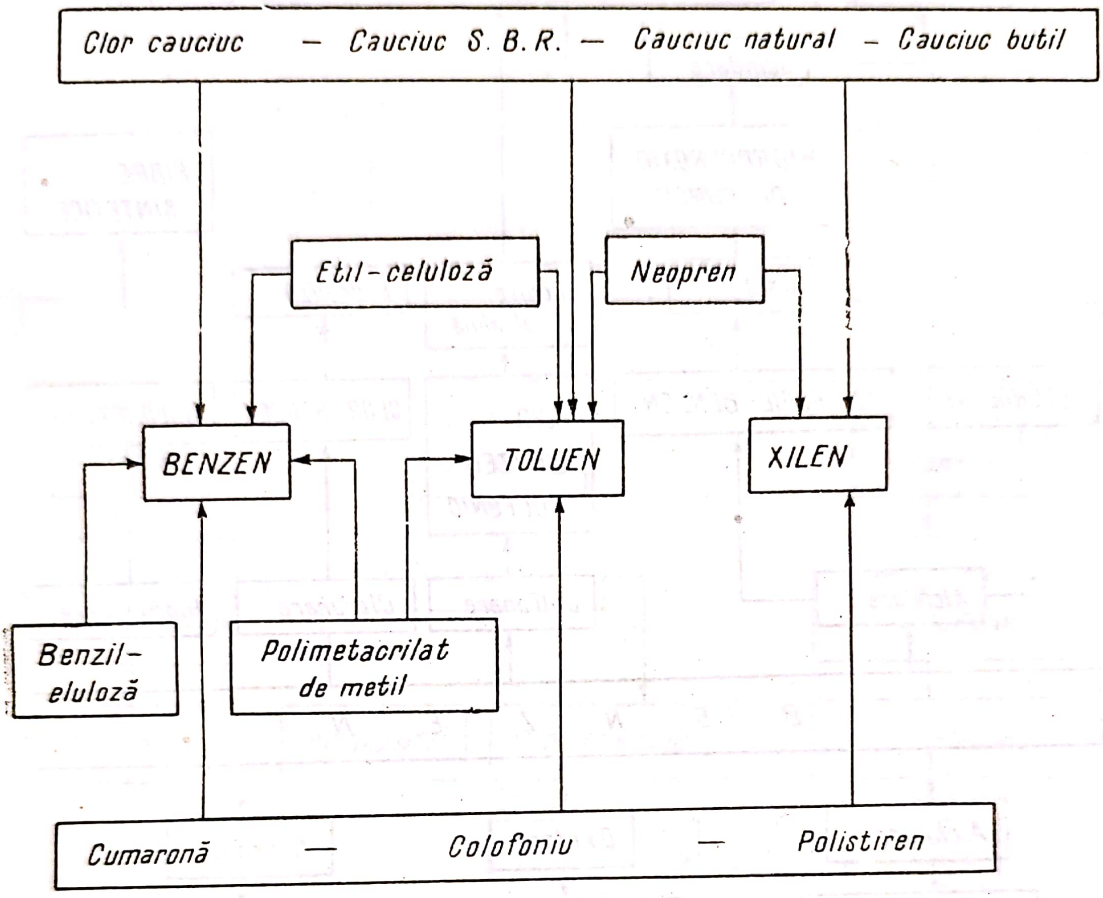


Fig. 2.1. Folosirea unor hidrocarburi aromatice ca solvenți.

Principalele direcții de prelucrare industrială a acestora sînt ilustrate în fig. 2.2—2.5.

BIBLIOGRAFIE

1. Bissery, M. N. *Chimie et Industrie*, Génie chimique, **97** (5), 661, 1967.
2. Fierz-David, V. E. *Osnovnîie proțesî sinteza krasitelei*, Izd. Inostrannoi literaturî, Moskva, 1957.
3. Hceian, H. E., Pavlicev, A. E., Ioffe, A. E., Rebenko, O. M., Iacovici, N. I., Kostiuk, A. T., Mak, N. E., Izraeli, L. B. Khim. Prom. 3, 162, 1969.
4. Morrison, Jim, Oil and Gas Internat., **8** (6), 78, 1968.
5. Sherwood, Peter, Chimie et Industrie, **92** (3), 175, 1964.
6. Thorne, J. G. M. Processing, 1, 8, 1975.
7. Venkataraman, K. *The Chemistry of Synthetic Dyes*, vol. III, Acad. Press New-York, London, 1970.
8. Wiszniowski, Kazimierz, Chemik, **22** (1), 13, 1969.

Scanned with OKEN Scanner

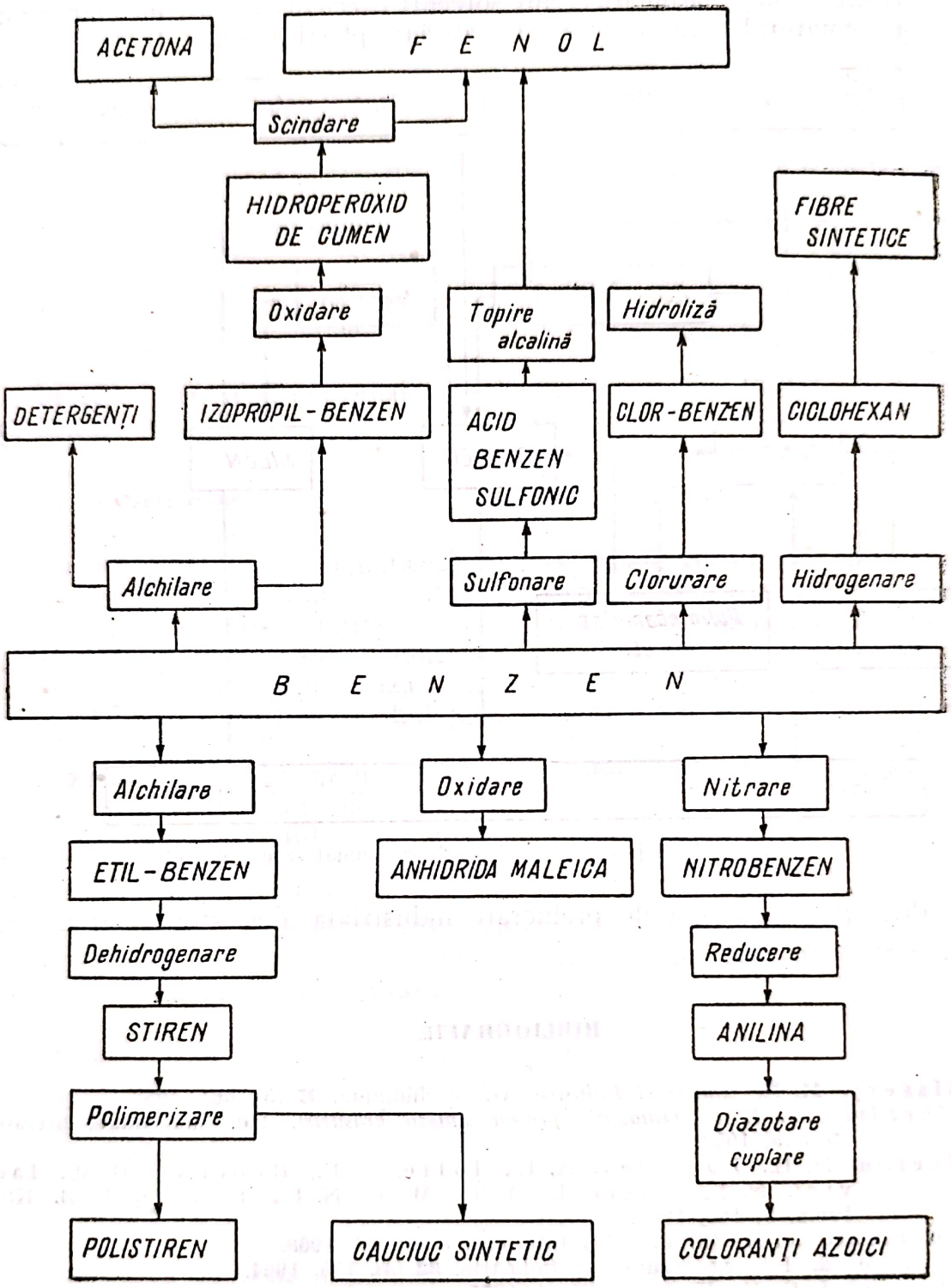


Fig. 2.2. Direcții de utilizare a benzenului ca materie primă în intdustria chimică.

Scanned with OKEN Scanner

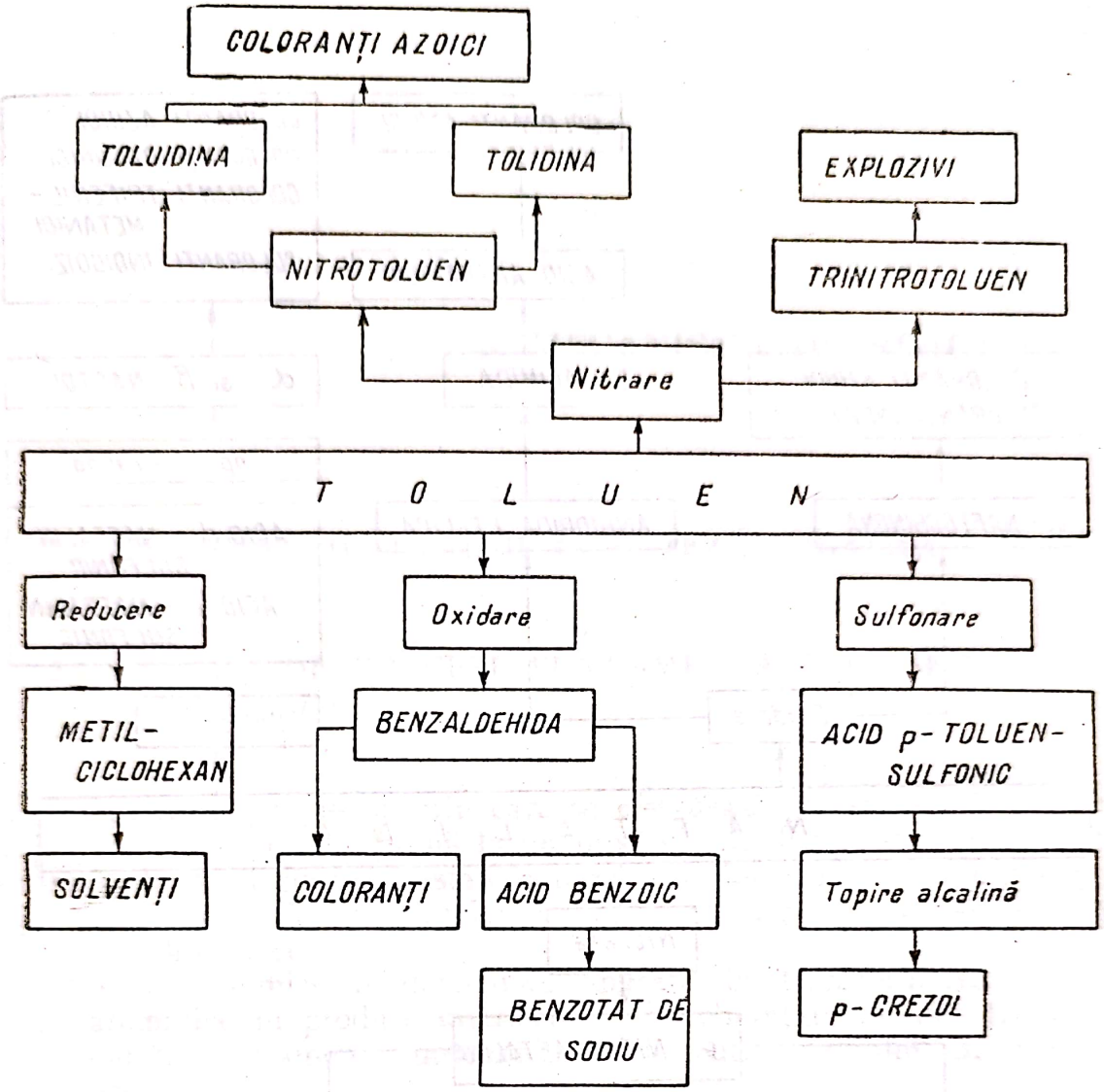


Fig. 2.3. Direcții de utilizare a toluenului ca materie primă în industria chimică

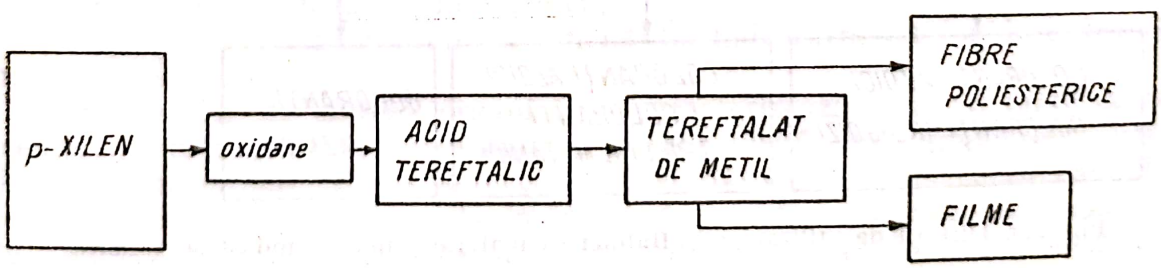


Fig. 2.4. Direcții de utilizare a *p*-xilenului ca materie primă în industria chimică

Scanned with OKEN Scanner

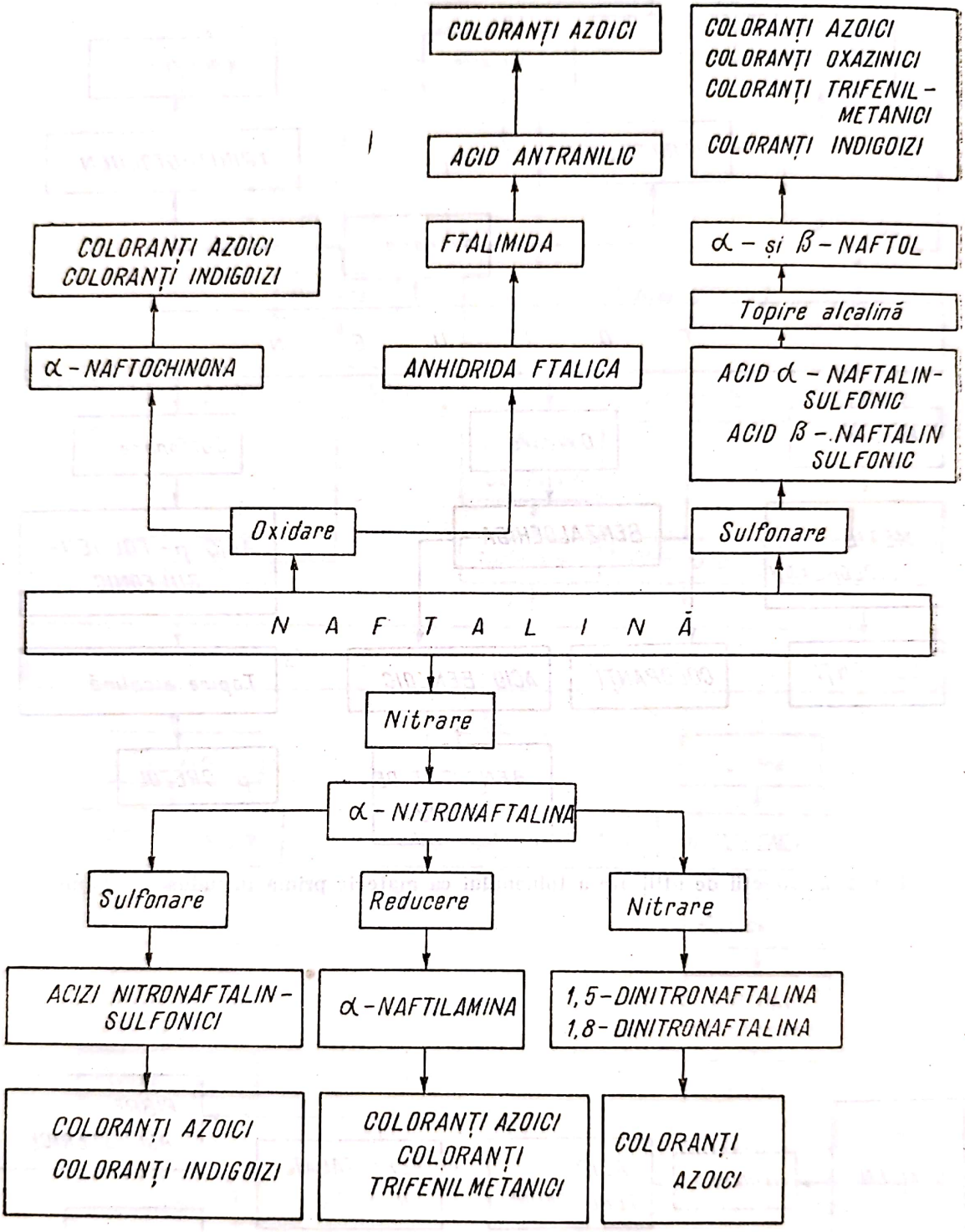


Fig. 2.5. Direcții de utilizare a naftalinei ca materie primă în industria chimică

Scanned with OKEN Scanner

3. MECANISME DE REACȚIE

3.1 MECANISME DE REACȚIE ÎN SINTEZA ORGANICĂ

3.1.1 TIPURI DE PROCESE FUNDAMENTALE ÎN SERIA AROMATICĂ

Cunoașterea proceselor prin care se efectuează transformările chimice, de la o anumită materie primă la un produs finit dorit, este necesară atît pentru stabilirea legilor care stau la baza relațiilor dintre structura și proprietățile chimice ale substanțelor organice, cît și pentru rezolvarea unor probleme tehnologice.

Procesele chimice fundamentale aplicate în transformarea materiei prime aromatice în produse intermediare întrebuințate ulterior în sinteze de coloranți, medicamente, produse fitofarmaceutice etc. sînt, în principal, următoarele :

— procese de substituție a atomilor de hidrogen din compușii aromatici cu diferiți substituenți (sulfonare, nitrare, halogenare, alchilare, cuplare azoică) ;

— procese de transformare a substituenților existenți în nucleul aromatic (reducere, topire alcalină, înlocuirea halogenilor cu diferiți substituenți, înlocuiri reciproce între grupele hidroxilice și aminice, diazotarea, acilarea, reducerea grupelor fără azot) ;

— procese de transformare a scheletului hidrocarbonat (oxidare, transpoziții, condensări).

Tehnologiile de sinteză organică se caracterizează printr-o mare complexitate, sub aspectul succesiunii mai multor procese fundamentale la realizarea unui produs, cît și sub aspectul desfășurării unor reacții paralele și consecutive, care conduc la produse de reacție nedorite. Se remarcă, de asemenea, flexibilitatea de adaptare, tradusă în posibilitatea obținerii unuia și aceluiași produs prin aplicarea a diferite procese fundamentale într-o consecutivitate optimă.

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte, acest domeniu, mai mult ca oricare altul, este supus unei continui perfecționări, atît datorită necesității de optimizare a procedeelor existente, cît și datorită necesității de asimilare a noi tehnologii, aceasta din urmă fiind dictată de uzura morala rapidă a produselor de sinteză fină.

3.1.2 REȚELE DE REACȚII ÎN SINTEZA ORGANICĂ

Studiul chimiei și tehnologiilor organice presupune asimilarea unui volum mare de cunoștințe legate de structura, proprietățile fizice și chimice ale compușilor organici, cît și de multiplele căi de reacție. De aceea, este uneori dificilă stabilirea rapidă a căii de reacție optime în transformarea unei materii prime A într-un produs finit P, după cum rezultă din figura 3.1.

Evident, calea optimă de reacție este calea cea mai scurtă, cea mai rapidă și care presupune numărul minim de transformări.

În figura 3.1, trasarea liniilor de legătură s-a făcut arbitrar. În cazurile concrete se trasează linii de legătură între compușii care pot suferi transformări în sensul săgeților. Pentru stabilirea căii de reacție optime trebuie să se găsească doi intermediari (C_2, X_1) identici.

În interconversia grupelor funcționale este utilă identificarea familiilor de funcțiuni și indicarea interrelațiilor dintre acestea în rețelele de reacții.

Pentru compușii aromatici monosubstituiți se pot prezenta interconversiile grupelor funcționale sub formă de tabel (tab. 3.1).

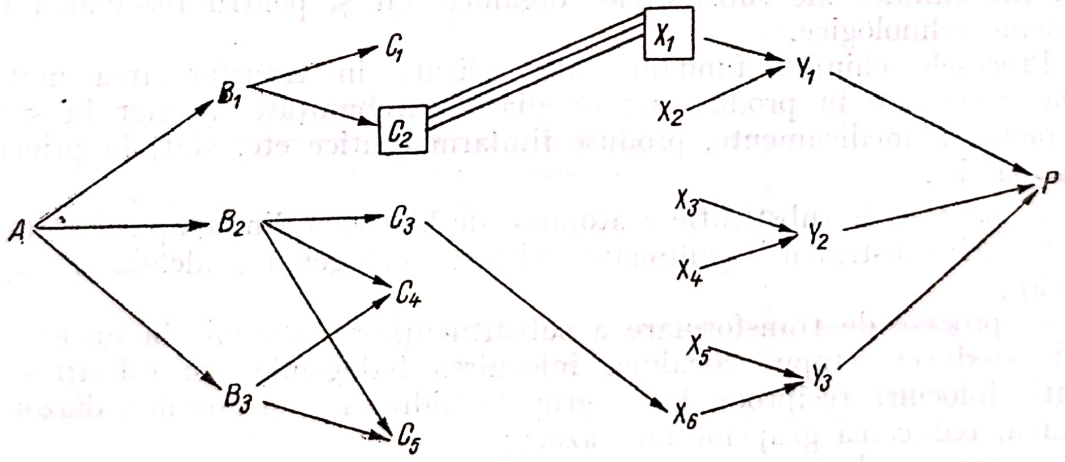


Fig. 3.1. Rețele de reacții

Aceste interconversii au loc prin reacții de substituție electrofilă, sau nucleofilă, de eliminare, adiție și transformare a catenelor laterale.

Tabelul este de reală utilitate practică, deși nu cuprinde o tratare exhaustivă a posibilităților de reacție și nu prezintă comportarea compușilor aromatici polisubstituiți, situație în care apar influențe reciproce între substituenți și efecte de orientare a reacțiilor de substituție.

Scanned with OKEN Scanner

În continuare sînt prezentate exemple de utilizare a tabelului 3.1.

a) *Fenol din anilină.* Pentru a stabili procedeul de sinteză:

— se caută NH_2 în coloana reactantului și se merge pe linia acestui substituent pînă la intersecția cu coloana produsului —OH;

— se găsește mențiunea că produsul se poate obține prin diazotarea anilinei și descompunerea cu apă a ionului diazoniu.

b) *Anilină din fenol.* Pentru a prepara anilină plecînd de la fenol, calea de reacție este dificilă și a devenit posibilă prin intermediul 4-clor-2-fenil-chinazolinei [19].

c) *Clorbenzen din benzonitril.* Pentru a înlocui grupa —CN cu halogen, tabelul indică calea de reacție prin intermediul grupei —COOH. Este implicată, deci, transformarea —CN în —COOH, prin hidroliză acidă sau alcalină. Grupa —COOH este apoi convertită în grupă halogen, prin intermediul grupei $—NH_2$, ceea ce presupune o degradare Hoffmann, urmată de o reacție Sandmeyer pentru înlocuirea grupei $—NH_2$ cu halogen.

3.1.3 MECANISME DE REACȚIE ÎN PROIECTAREA REACTOARELOR

Proiectarea instalațiilor chimice ridică două probleme majore: pe de-o parte proiectarea utilajelor pentru a corespunde condițiilor de desfășurare a reacțiilor chimice și pe de altă parte alegerea condițiilor de operare pentru optimizarea și controlul randamentelor de reacție.

Din punctul de vedere al stabilirii condițiilor optime de desfășurare a procesului, reactorul chimic este un instrument pentru realizarea unei distribuții specifice în timp și spațiu a concentrațiilor, temperaturii, presiunii și vitezelor de curgere a fluidelor.

De obicei, nu se dispune de mijloace de control asupra reactivității tuturor partenerilor și intermediarilor de reacție, ceea ce conduce la un anumit empirism în adoptarea soluției de proiectare în concordanță cu particularitățile cinetice ale procesului.

O soluție convenabilă presupune cunoașterea mecanismului de reacție, care oferă informații referitoare la vitezele de formare a produselor în sisteme de reacții complexe ca funcții de parametrii procesului.

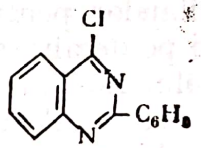
Termenul de mecanism este diferit definit de chimiști și proiectanții chimiști, de aceea se impun următoarele precizări:

a) un set de ecuații chimice, care prin legi de stoichiometrie și acțiunea maselor conduce la un set de expresii matematice pentru vitezele de reacție, definește mecanismul de reacție;

b) un set de expresii matematice (ecuații algebrice) pentru vitezele de formare ale partenerilor de reacție, exprimate în funcție de temperatură, presiune și compoziția mediului de reacție, definește mecanismul în sensul cineticii chimice.

Proiectantul este interesat în cunoașterea cineticii proceselor și utilizează mecanismele de reacție în măsura în care acestea furnizează informații asupra cineticii.

Scanned with OKEN Scanner

Produs / Reactant	H	X	NO_2	NH_2	SO_3H	OH
H		F : via NH_2 Cl : via NH_2 sau Cl_2 + $FeCl_3$ Br : via NH_2 sau Br_2 + + $FeBr_3$ I : via NH_2 sau ICl	HNO_3 (+ H_2SO_4)	via NO_2	H_2SO_4 (fumans)	via NH_2 sau via SO_3H
X	Mg, H_2O		via NH_2	NaN_2H + + NH_3	via NH_2	OH^-
NO_2	via NH_2	via NH_2		H_2, Ni Raney	via NH_2	via NH_2
NH_2	HNO_2, H_3PO_2 sau HNO_2, $NaBH_4$	HNO_2 { HBF_4 / Cu_2Cl_2 / Cu_2Br_2 / Cu_2I_2	CF_3COOOH sau CH_3COOOH sau HNO_2, $Cu_2(NO_2)_2$		via SH	HNO_2, H_2O
SO_3H	H_2O/H_2SO_4 Δ	via OH	via OH	via OH		KOH, 300°C
OH	Zn, 500°C sau $(EtO)_2$ POCl, Li NH_3 lich. [36]	via NH_2	via NH_2	 [19]	via NH_2	
CH_3 sau R (alchil)	via COOH	via COOH	via COOH	via COOH	via COOH	via COOH
SH	via SO_3H	via SO_3H	via SO_3H	via SO_3H	HNO_3 sau $KMnO_4$ sau H_2O_2	via SO_3H
CN	via COOH	via COOH	via COOH	via COOH	via COOH	via COOH
COOH	Δ sau Δ + + CaO sau via NH_2	via NH_2	via NH_2	via $CONH_2$ + + NaOBr (Hofmann)	via NH_2	via NH_2
O ‖ C—R	via COOH	via COOH	via COOH	via COOH	via COOH	via COOH sau peracid (Baeyer-Villiger)
O ‖ C—H	via COOH	via COOH	via COOH	via COOH	via COOH	via COOH

Scanned with OKEN Scanner

compușii aromatici monosubstituiți

CH_3 sau R(alchil)	SH	CN	COOH	O ‖ C—R	O ‖ C—H
RX + AlX_3	via SO_3H	via CH_3 sau via NH_2	via CH_3 sau via X	RCOCl + + $AlCl_3$ sau $(RCO)_2O$ + + $AlCl_3$	CO + HCl+ + $AlCl_3$ sau HCN + + $ZnCl_2$ + + HCl
via COOH sau $RCOCH_2^-$ (via $ArCH_2COR$	via NH_2	via NH_2	Mg, CO_2	Mg, RCHO oxidare	Mg, H_2CO, oxidare
via NH_2	via NH_2	via NH_2	via NH_2	via NH_2	via NH_2
via X	HNO_2, KSH	HNO_2, $Cu(CN)_2$	via X sau via CN	via X	via X
via OH	PCl_5, Zn + + HCl	KOH, KCN, 500°C sau via NH_2	via OH	via OH	via OH
via NH_2	P_2S_5 + Δ	via NH_2	via NH_2	via NH_2	via NH_2
	via COOH	via COOH	$KMnO_4$ sau CrO_3	via COOH COCl, R_2Cd sau via COOH, Claisen	Cl_2 + hν H_2O
via SO_3H		via SO_3H	via SO_3H	via SO_3H	via SO_3H
via COOH sau via CH_2NH_2, CH_2X sau via CH_2X + sursă de CHO + C nucleofil	via COOH		H_2O, H^+ sau H_2O, OH^-	+ Grignard	via CH_2NH_2, CH_2OH sau via COOH
via CH_2OH, +TsCl, +LAH sau via CH_2X + sursă de CHO + C nucleofil sau via COR	via NH_2	via amidă P_2O_5, Δ sau $SOCl_2$, Δ		COCl, R_2Cd sau via COOR, Claisen	via COCl, +$LiAl(tBu)_3H$
via COOH sau NH_2NH_2, OH^-(W.K.) sau Zn + HCl (Clemm.)	via COOH	via COOH	$KMnO_4$ sau Br_2 + OH^- (numai a-supra acetil)		via COOH
NH_2,NH_2OH^-(W.K.) sau Zn+HCl (Clemm.) sau via COOH	via COOH	via COOH	NaOH (Canizzaro) sau $KMnO_4$	via COOH	

Scanned with OKEN Scanner

O transformare chimică poate decurge prin mai multe mecanisme care se pot generaliza în expresii cinetice, expresii ce corelează factorii care condiționează comportarea sistemelor de reacții complexe.

Totuși, simpla identificare a unei reacții elementare într-un sistem de reacții complexe comportă dificultăți experimentale și teoretice considerabile, datorită, pe de-o parte faptului că informația implică măsurarea vitezelor de reacție și, pe de altă parte, consecințelor legii acțiunii maselor.

Astfel, o trecere la o reacție în trei trepte de la o reacție în două trepte, cu postularea unor noi intermediari de reacție, complică foarte mult cinetica procesului.

Fie o reacție de ordinul 1, în două trepte:

$$A \rightarrow B \rightarrow C \tag{3.1}$$

cu ecuațiile de viteză corespunzătoare:

$$r_1 = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \tag{3.2}$$

$$r_2 = \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \tag{3.3}$$

$$r_3 = \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B \tag{3.4}$$

Dacă se adaugă treptele:

$$B \rightarrow F \rightarrow C \tag{3.5}$$

vitezele de reacție corespunzătoare au forma:

$$r_4 = \frac{dC_C}{dt} = k_3 C_F \tag{3.6}$$

$$r_5 = \frac{dC_F}{dt} = k_2' C_B - k_3 C_F \tag{3.7}$$

$$r_6 = \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2' C_B \tag{3.8}$$

Schema de reacții (3.1) se poate reprezenta în formă matriceală astfel:

$$\frac{d}{dt}\begin{vmatrix} C_A \\ C_B \\ C_C \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -k_1 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_A \\ C_B \\ C_C \end{vmatrix} \tag{3.9}$$

Schema de reacții (3.5) se reprezintă în felul următor:

$$\frac{d}{dt}\begin{vmatrix} C_A \\ C_B \\ C_F \\ C_C \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -k_1 & 0 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2' & 0 & 0 \\ 0 & k_2' & -k_3 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_A \\ C_B \\ C_F \\ C_C \end{vmatrix} \tag{3.10}$$

Scanned with OKEN Scanner

Relațiile (3.9—3.10) se pot aduce la formele:

$$\frac{d}{dt}\begin{vmatrix} C_A \\ C_A + C_B \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -k_1 & 0 \\ 0 & -k_2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_A \\ C_A + C_B \end{vmatrix} \tag{3.11}$$

$$\frac{d}{dt}\begin{vmatrix} C_A \\ C_A + C_B \\ C_A + C_B + C_F \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -k_1 & 0 & 0 \\ 0 & -k_2' & 0 \\ 0 & 0 & -k_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_A \\ C_A + C_B \\ C_A + C_B + C_F \end{vmatrix} \tag{3.12}$$

prin înlocuirea concentrației componentului C conform relațiilor:

$$C_C = C_{A0} - (C_A + C_B) \tag{3.13}$$

și

$$C_C = C_{A0} - (C_A + C_B + C_F) \tag{3.14}$$

În momentul inițial al reacției, în cazul schemei de reacții (3.1) se poate scrie:

$$C_A = C_{A0}e^{-k_1 t} \tag{3.15}$$

$$C_A + C_B = C_{A0}e^{-k_2 t} \tag{3.16}$$

în timp ce în cazul schemei de reacții (3.5) se poate scrie:

$$C_A = C_{A0}e^{-k_1 t} \tag{3.17}$$

$$C_A + C_B = C_{A0}e^{-k_2' t} \tag{3.18}$$

$$C_A + C_B + C_F = C_{A0}e^{-k_3 t} \tag{3.19}$$

În expresiile (3.2—3.19) C_A, C_B, C_C, C_F reprezintă concentrațiile speciilor chimice A, B, C respectiv F;

— k_1, k_2, k_3 și k_2' — constantele vitezelor de reacție;

— t — timpul.

Analizînd formele integrate ale ecuațiilor de viteză, se observă că după înlocuirea relației (3.16) și a relației (3.19) în relațiile (3.13) respectiv (3.14) expresiile pentru C_C sînt formal identice. Aceasta indică că intermediarul postulat, F, nu are nici un efect asupra expresiei cinetice a componentului C, dar influențează concentrația componentului B, fapt evidențiat de relațiile:

$$C_B = C_{A0}(e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \tag{3.20}$$

$$C_B = C_{A0}(e^{-k_2' t} - e^{-k_1 t}) \tag{3.21}$$

obținute din expresiile (3.15—3.16) respectiv (3.17—3.18).

În concluzie, se poate afirma că numai în situația în care intermediarii B și F se formează în cantități decelabile experimental, treptele ipotetice care implică intermediarul F pot fi luate în considerație. De astfel, adoptarea unui mecanism postulat impune verificarea experimentală prealabilă a tuturor treptelor implicate.

Scanned with OKEN Scanner

În general, pentru elucidarea mecanismului unei reacții se ia în considerație un număr minim de reacții elementare, care necesită un anumit set de date experimentale. În cazul în care schema de reacție propusă nu este compatibilă cu setul de date experimentale, chimiștii lărgesc setul prin adăugarea de noi tipuri de experimente.

Proiectarea implică considerarea reactanților, produselor cu proprietăți cunoscute și randamentelor, seria variabilelor cinetice fiind limitată. De obicei se neglijează intermediarii postulați ai căror influență nu poate fi decelată în condițiile unui domeniu prestabilit de variabile cinetice.

Inginerul chimist poate recurge, prin urmare, la aproximații, analizînd un set relativ mic de date și eliminînd, în concordanță cu domeniul variabilelor cinetice, treptele nenecesare ale mecanismului. În acest caz, se renunță la extinderea setului de experiențe pentru verificarea schemei de reacție postulate.

Între setul de expresii matematice care definesc cinetica și setul de ecuații chimice care definesc mecanismul există o dependență caracteristică. Astfel, orice mecanism poate conduce la o cinetică care este unică în domeniul funcțiilor algebrice utilizate, în timp ce o expresie cinetică poate reprezenta mai multe mecanisme.

Extinderea domeniului variabilelor cinetice în scopul apropierii de condițiile reale de operare a reactoarelor chimice se realizează pe baza aprecierii, prin procedee de modelare matematică, a efectelor variabilelor asupra vitezelor relative ale diferitelor trepte într-un mecanism.

3.1.4 RELAȚIA MECANISM — DATE EXPERIMENTALE

Deducerea mecanismelor de reacție prin prelucrarea datelor experimentale este laborioasă, implică executarea unui mare număr de determinări, utilizarea unor aparate de analiză fizico-chimică perfecționate, necesitînd o perioadă lungă de cercetări.

Seria experiențelor și analiza influenței diferiților factori asupra desfășurării reacției se reduc prin aplicarea modelării cinetice și utilizarea mașinilor de calcul pentru rezolvarea ecuațiilor modelului.

Determinarea mecanismului de reacție pe baza modelului cinetic al procesului comportă următoarele etape :

a) colectarea tuturor datelor referitoare la reacția considerată, printr-un studiu exhaustiv al literaturii ;

b) efectuarea de experimente în condiții izoterme pentru stabilirea de dependențe concentrație-timp ;

c) stabilirea preliminară a condițiilor care corespund mecanismelor postulate ;

d) deducerea ecuațiilor chimice și matematice care descriu fiecare dintre mecanismele postulate ;

e) obținerea de date experimentale suplimentare pentru explicarea eventualelor neconcordanțe în mecanismele de reacție postulate ;

f) determinarea, cu ajutorul mașinilor de calcul, a valorilor optime ale coeficienților cinetici pentru mecanismele propuse.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a verifica un mecanism de reacție propus se impune stabilirea unor coeficienți cinetici valabili pentru întreg domeniul datelor experimentale. Toate neconcordanțele observate în studiul preliminar al procesului trebuie rezolvate prin studierea modelului.

Cea mai adecvată metodă pentru a dovedi valabilitatea unei scheme de reacții propuse constă în rezolvarea sistemului de ecuații diferențiale ale modelului. Rezolvarea se repetă pentru diferite valori ale coeficienților cinetici pînă la găsirea celei mai bune concordanțe între aceștia și datele experimentale.

Aplicarea metodei aproximărilor succesive în rezolvarea ecuațiilor modelului pe mașini analogice conduce la alegerea mecanismului de reacție cel mai probabil din mai multe posibile. Veridicitatea mecanismului ales este confirmată, însă, numai de date experimentale privind reactivitatea partenerilor de reacție.

3.1.5 TRECEREA DE LA STOICHIOMETRIE ȘI VITEZA DE REACȚIE LA MECANISM DE REACȚIE

Postularea unui mecanism corect pentru o reacție chimică complexă este o problemă dificilă. În elaborarea mecanismelor, chimiștii utilizează, deopotrivă, cunoștințele teoretice și experiența practică, ingeniozitatea și intuiția, dar nu pot fi subestimate anumite reguli de lucru, care servesc ca linie de orientare în efectuarea de deducții plecînd de la stoichiometrie și legile vitezei de reacție observate. Astfel, se realizează o corelație bună a datelor experimentale cu mecanismul postulat și se evită considerarea unor mecanisme de reacție neadecvate.

3.1.5.1 Teoria complexului activat

În cazul unei reacții de forma:

$$XY + Z \rightarrow X + YZ$$

dacă specia reactivă Z se apropie de molecula XY de-a lungul dreptei care unește nucleele atomilor X și Y, legătura nouă dintre atomii Z și Y se formează pe măsura desfacerii legăturii vechi XY.

La o distanță dată a atomului Z față de molecula XY apare o stare intermediară, care corespunde așa-numitului complex activat (stare de tranziție) și care reprezintă o meleculă instabilă, XYZ. Aceasta din urmă se descompune cu formarea produșilor de reacție X și YZ.

În timpul apropierii speciei reactive Z, de compusul XY, energia potențială a sistemului se modifică, trecînd printr-un maxim care corespunde stării de tranziție.

Scanned with OKEN Scanner

Considerînd profilul căii de reacţie (fig. 3.2), se remarcă că un sistem reactant, înainte de a ajunge la starea finală, trebuie să depăşească o barieră de potenţial egală cu energia de activare.

Diferenţa dintre valorile energiilor potenţiale ale reactanţilor şi produselor de reacţie corespunde efectului termic al reacţiei.

Calea de reacţie corespunde mişcării de translaţie fictive a complexului activat, de-a lungul barierei energetice, mişcare care se soldează cu formarea produşilor de reacţie.

Teoria complexului activat postulează că transformarea stării de tranziţie poate decurge exclusiv în sensul formării produşilor de reacţie.

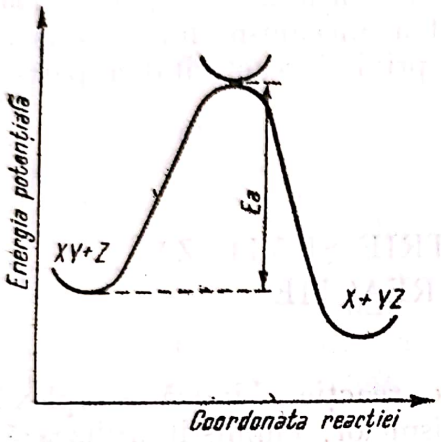


Fig. 3.2. Profilul căii de reacţie

Viteza de reacţie depinde de valorile entalpiei şi entropiei de activare, crescînd cu scăderea energiei de activare, respectiv cu creşterea entropiei de activare.

3.1.5.2 Reguli pentru stabilirea mecanismelor de reacţie

Majoritatea reacţiilor chimice au loc în mai multe trepte. Un mecanism propus pentru o reacţie chimică compusă din mai multe trepte trebuie să prezinte, pentru fiecare din aceste trepte, ecuaţiile stoichiometrice care dau cea mai bună reprezentare a speciilor chimice implicate.

Deducerea ecuaţiilor de viteză pentru mecanismul propus se simplifică considerînd fie o treaptă determinantă de viteză, fie o succesiune a treptelor în care viteza de modificare a diferiţilor intermediari se admite a fi constantă pe întreaga durată a reacţiei (ipoteza stării staţionare).

În continuare vor fi enunţate cîteva reguli de lucru pentru stabilirea mecanismelor de reacţie în cazul considerării unei trepte determinante de viteză [13].

1. Constituţia şi sarcina electrică a stării de tranziţie pentru treapta determinantă de viteză se pot deduce din legea de viteză. Legea de viteză empirică nu oferă informaţii asupra structurii sau geometriei stării de tranziţie. Acestea sînt accesibile pe alte căi, cum ar fi, determinările cu izotopi marcaţi, datele stereochimice, vitezele relative ale unor procese.

2. Numărul moleculelor care contribuie la starea de tranziţie prin specii a căror variaţie de concentraţie nu poate fi urmărită experimental (de exemplu solventul) este necunoscut.

3. Dacă ordinul global al reacţiei este mai mare de 3, mecanismul presupune unul sau mai multe echilibre şi, respectiv, intermediari anteriori treptei determinante de viteză. În această situaţie se postulează un echilibru rapid.

4. Dacă un coeficient stoichiometric din membrul stîng al ecuaţiei chimice are o valoare care depăşeşte valoarea ordinelor parţiale de reacţie rezultă că există unul sau mai mulţi intermediari după treapta determinantă de viteză.

Scanned with OKEN Scanner

5. Un ordin de reacție fracționar indică existența unor intermediari în treapta de reacție.

6. Un intermediar care se formează din starea de tranziție poate avea fie aceeași constituție cu aceasta, fie o constituție diferită. În cazul unei constituții diferite, numărul atomilor este mai mic decît numărul atomilor din starea de tranziție.

3.1.6 CORELAȚIA DATE TERMODINAMICE — DATE CINETICE ȘI INDICAREA CĂILOR DE REACȚIE PROBABILE

De dată recentă [37, 38], tentativa de corelare a datelor termodinamice și cinetice în vederea indicării căii de reacție se referă la reacții chimice, termodinamic posibile, care decurg cu degajare de energie.

Transformarea chimică și degajarea de căldură asociată ei trebuie să decurgă în astfel de condiții, încît să fie evitate exploziile. Acestea pot surveni în situații în care căldura degajată în reacție nu este continuu transferată mediului înconjurător.

În transformarea unor reactanți în produse de reacție dorite sînt implicate două tipuri de energie: energia de activare, E_a și energia generată de reacție, E_r, după cum reiese din figura 3.3.

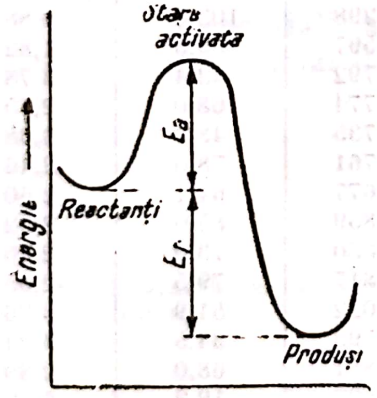


Fig. 3.3. Diagrama energiilor pentru o reacție chimică

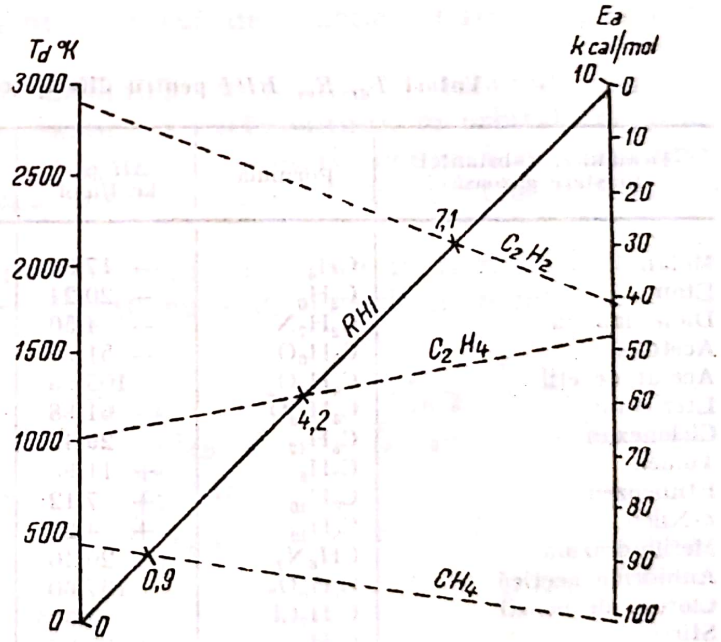


Fig. 3.4. Nomogramă pentru corelarea energiei de activare cu temperatura de descompunere

Cantitatea de energie degajată în reacție este în strînsă dependență cu temperatura de descompunere, T_d, a produselor de reacție.

Prin corelarea energiei de activare, E_a, cu temperatura de descompunere, T_d, se stabilește indicele de hazard al reacției, RHI, utilizînd nomograma din figura 3.4.

Scanned with OKEN Scanner

Nomograma s-a construit în modul următor: în partea stîngă s-a figurat scara temperaturilor (de la 0 la 3 000°K), iar în dreapta scara energiilor de activare (de la 0 la 100 kcal/mol), sensurile de creștere a valorilor fiind inverse.

Diagonala care leagă punctele 0 ale celor două scări s-a denumit indice de hazard al reacției, *RHI*.

Intervalul de variație a indicelui de hazard al reacției este de la 1 la 10. Pentru o substanță oarecare, cunoscînd E_a și T_d, se stabilește intersecția cu linia *RHI* cu ajutorul relației:

$$RHI = \frac{10T_d}{T_d + 30\,E_a} \qquad (3.22)$$

în care:

T_d reprezintă temperatura adiabatică de descompunere a produselor, °K;

E_a — energia de activare pentru procesul de descompunere, kcal/mol.

Valorile T_d, E_a, *RHI* pentru cîțiva compuși organici sînt prezentate în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2

Valori T_d, E_a, *RHI* pentru diferiți compuși organici [38]

Denumirea substanței (în stare gazoasă)	Formula	ΔH°_{298}, kcal/mol	T_d, °K	E_a, kcal/mol	*RHI*
Metan	CH_4	— 17,89	298	103,0	0,88
Etan	C_2H_6	— 20,24	597	89,5	1,82
Dimetilamină	C_2H_7N	— 4,50	792	43,4	3,78
Acetonă	C_3H_6O	— 51,99	774	68,0	2,75
Acetat de etil	$C_4H_8O_2$	—105,86	735	48,0	3,38
Eter etilic	$C_4H_{10}O$	— 61,88	761	78,0	2,46
Ciclohexan	C_6H_{12}	— 29,43	677	64,1	2,60
Toluen	C_7H_8	+ 11,95	859	85,0	2,52
Etilbenzen	C_8H_{10}	+ 7,12	830	73,0	2,75
p-Xilen	C_8H_{10}	+ 4,29	817	79,5	2,55
Metilhidrazină	CH_6N_2	+ 20,40	1 022	51,9	3,96
Anhidridă acetică	$C_4H_6O_3$	—137,60	793	34,5	4,34
Clorură de benzil	C_7H_7Cl	— 7,30	831	68,0	2,89
Stiren	C_8H_8	+ 35,22	993	19,2	6,33
Hidrazină	N_2H_4	+ 22,75	1 338	60,5	4,24
Acetilenă	C_2H_2	+ 54,19	2 898	40,5	7,05
Hidroperoxid de cumen	$C_9H_{12}O_2$	— 21,9	989	29,0	5,32

Metoda menționată este de reală utilitate tehnologică în stabilirea condițiilor optime de lucru în vederea evitării pericolului de explozii, în cazul reacțiilor care decurg cu degajare puternică de căldură.

Scanned with OKEN Scanner

3.2 FACTORI ORBITALI ÎN CHIMIA ORGANICĂ

3.2.1 TEORIA PERTURBAȚIEI ȘI REACTIVAREA COMPUȘILOR ORGANICI

Dificultățile implicate în rezolvarea ecuației lui Schrödinger au adus prejudicii serioase tratării problemelor de structură și reactivitate ale compușilor organici, tratare care se limita, pînă recent, la considerarea factorilor electrostatici și sterici, conceptelor cuantice revenindu-le un rol minor.

În prezent, o analiză fină a rezultatelor experimentale, interpretarea mecanismelor de reacție, sînt de neconceput fără aplicarea factorilor orbitali, chiar în problemele în care par a predomina factorii sterici (probleme de analiză conformațională) sau electrostatici (reacții ionice).

Presupunerea referitoare la faptul că reactivitatea moleculelor poate fi corelată cu unele proprietăți ale orbitalelor acestora apare în primele lucrări ale lui Hückel. Tratarea cantitativă a contribuției factorilor orbitali la interpretarea reactivității chimice s-a făcut prin intermediul teoriei perturbației.

Astfel, s-au examinat proprietățile compușilor cu legături conjugate și reacțiile de substituție ale combinațiilor aromatice, sugerînd ca indice de reactivitate, energia de interacțiune dintre orbitalele nelegate ale atomului de carbon, care reprezintă centrul de reacție, și restul sistemului conjugat în starea de tranziție.

Ulterior, Fukui a introdus orbitalele de frontieră, stabilind corelații între locul de atac și valoarea maximă a coeficientului în orbitala de frontieră a moleculei conjugate, cea mai înaltă orbitală ocupată în cazul unui atac electrofil și cea mai joasă orbitală vacantă în cazul unui atac nucleofil [15, 17].

Trăsătura esențială a teoriei perturbației constă în faptul că previderile ei sînt certe numai dacă reactanții nu sînt perturbați în mare măsură.

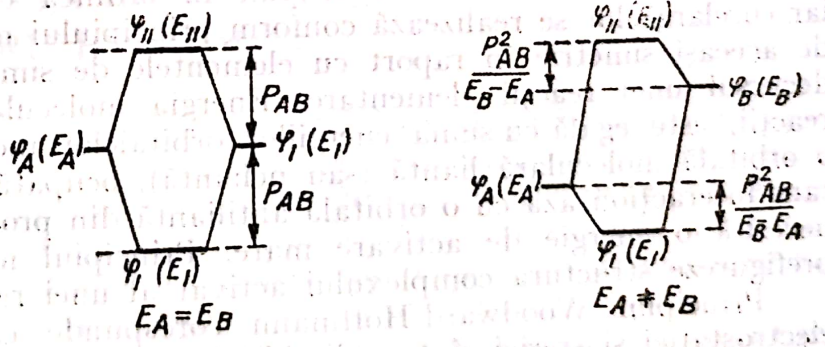


Fig. 3.5. Interacțiunea orbitalelor

Potrivit acestei teorii, cînd se combină două orbitale, φ_A și φ_B de energii E_A și E_B, se obțin două orbitale noi, una mai stabilă și cealaltă mai puțin stabilă decît orbitalele inițiale. După cum reiese din figura 3.5, se disting două cazuri:

a) $E_A = E_B$, orbitalele φ_A și φ_B sînt degenerate, perturbația este de ordin 1. Variația de energie a orbitalelor este dată de expresia: $P_{AB} =$ <

$< \varphi_A | \hat{P} | \varphi_B >$, în care $|\hat{P}|$ este operatorul de perturbație, corespunzător combinației orbitalelor φ_A și φ_B. În cazul unei perturbații foarte mici P_{AB} este proporțional cu acoperirea S_{AB} între φ_A și φ_B.

b) $E_A \neq E_B$, perturbația este de ordinul 2, iar variația de energie pentru $E_B - E_A > P_{AB}$ este $P^2_{AB}/(E_B - E_A)$.

Orbitalele φ_I și φ_{II} corespund, respectiv, la o legătură liantă (acoperire în fază) și la o legătură antiliantă (acoperire în opoziție de fază) a orbitalelor inițiale:

$$\varphi_I = \lambda\varphi_A + \mu\varphi_B \tag{3.23}$$

$$\varphi_{II} = \mu\varphi_A - \lambda\varphi_B \tag{3.24}$$

Relațiile (3.23) și (3.24) sînt valabile pentru cazul în care $\lambda\mu > 0$, în care λ și μ reprezintă două constante.

Astfel, o interacțiune între două orbitale simplu ocupate sau între o orbitală ocupată și una vacantă conduce la o stabilizare a sistemului, prin reducerea energiei celor doi electroni, în timp ce o interacțiune între două orbitale dublu ocupate este destabilizantă pentru că destabilizarea lui φ_{II} este mai mare decît stabilizarea lui φ_I.

La interacțiunea a trei orbitale, φ_A, φ_B și φ_C, se disting două cazuri:

a) $E_A = E_B \neq E_C$, φ_A și φ_B interacționează printr-o perturbație de ordinul 1, iar φ_A și φ_C printr-o perturbație de ordinul 2; dacă acoperirile S_{AB}, S_{AC} sînt de valori apropiate, se poate neglija perturbația de ordinul 2 ($P_{AB} \gg P^2_{AC}$).

b) $E_A \neq E_B \neq E_C$, φ_A interacționează atît cu φ_B cît și cu φ_C, prin perturbații de ordinul 2. Dacă se presupune că: ($|E_B - E_A| < |E_C - E_A|$) și dacă S_{AB} și S_{AC} au valori apropiate, P^2_{AB} și P^2_{AC} vor avea valori analoage.

În general, conform principiului păstrării simetriei orbitalelor Woodward-Hoffmann, în cursul unei reacții chimice energia orbitalelor moleculare variază uniform și se poate stabili o corelație între orbitalele moleculare ale reactanților și ale produșilor de reacție.

Orbitalele moleculare se dispun în ordinea crescătoare a energiilor, iar corelarea lor se realizează conform principiului neintersectării orbitalelor de aceeași simetrie în raport cu elementele de simetrie ce se păstrează în decursul unei reacții elementare. Energia moleculelor, pe parcursul unei reacții, este egală cu suma energiilor orbitalelor moleculare ocupate. Dacă o orbitală moleculară liantă (sau neliantă), ocupată cu electroni, din reactant interacționează cu o orbitală antiliantă din produsul de reacție, reacția necesită o energie de activare mare. Principiul menționat permite să se prefigureze structura complexului activat al unei reacții.

Principiul Woodward-Hoffmann corespunde cazului în care factorii electrostatici și sterici sînt neglijabili în raport cu factorii orbitali, ceea ce se întîlnește practic foarte rar.

De obicei, cînd sînt posibili doi izomeri sau doi conformeri, structura cea mai stabilă este cea care implică un minimum de repulsii sterice.

Corelația dintre factorii orbitali și factorii electrostatici se impune în cadrul reacțiilor ionice și se realizează bine prin intermediul teoriei lui Pearson [31, 32], prin considerarea acizilor și bazelor tari și slabi.

Scanned with OKEN Scanner

Un acid tare este foarte electropozitiv, puțin polarizabil și dificil de redus. În termeni de orbitali aceste proprietăți se traduc în : existența unei sarcini electrice pozitive mari, prezența de orbitale ocupate de volum mic (slab polarizabile) și orbitale vacante de energie înaltă (care se pot ocupa cu electroni în urma reducerii).

Evident, un acid slab dispune de o sarcină pozitivă mică, posedă orbitale difuze și orbitale vacante de energie joasă.

O bază tare este puternic electronegativă, slab polarizabilă și dificil de oxidat. Aceste proprietăți sînt consecințe ale prezenței unei sarcini negative mari, ale existenței de orbitale mici și orbitale ocupate de energie joasă. Dimpotrivă, o bază slabă, care este slab electronegativă, foarte polarizabilă și ușor de oxidat, posedă o sarcină negativă mică, dispune de orbitale de volum mare și orbitale ocupate de energie înaltă.

Criteriile menționate conduc la concluzia că o interacțiune între doi reactanți tari trebuie să fie de tip ionic, iar o interacțiune între doi reactanți slabi trebuie să fie de tip covalent.

În cazul interacțiunii dintre o bază și un acid tare, sarcinile electrice opuse fiind mari, atracția columbiană va fi considerabilă. Orbitalele celor doi compuși sînt de volum mic, deci acoperirea lor va fi slabă, iar stabilizarea prin acoperire neglijabilă, cu atît mai mult cu cît orbitalele vacante ale acidului sînt de energie înaltă, iar orbitalele ocupate ale bazei sînt de energie joasă. Legătura formată are, deci, carcter esențialmente ionic.

În cazul interacțiunii dintre doi reactanți slabi, sarcinile electrice sînt mici și, prin urmare, atracția columbiană este neglijabilă, în timp ce stabilizarea covalentă este puternică. Într-adevăr, orbitalele celor doi reactanți, pe de o parte au energii apropiate — orbitalele vacante ale acidului sînt de energie mică, iar orbitalele ocupate ale bazei sînt de energie înaltă — și, pe de altă parte, se acoperă bine, fiind de mărime mare. Legătura acid-bază este, în acest caz, esențialmente covalentă.

3.2.2 INTERACȚIUNEA ORBITALELOR ÎN CURSUL DESFĂȘURĂRII REACȚIILOR

Conform teoriei perturbației, în stadiul inițial al unei reacții, interacțiunea moleculelor este atît de slabă încît orbitalele moleculelor individuale reprezintă cea mai bună aproximare pentru descrierea orbitalelor întregului sistem. Aceste orbitale sînt orbitale intermoleculare și rezultă în urma întrepătrunderii orbitalelor moleculelor individuale. Gradul de întrepătrundere depinde de diferența de energie dintre cele două orbitale.

Întrepătrunderea orbitalelor degenerate (figura 3.6) printr-o perturbație de ordinul 1 conduce la formarea a două perechi de orbitale, una cu energie mai mare și cealaltă cu energie mai mică decît perechea inițială. Deși variația energiei orbitalelor poate fi foarte mare, variația totală a energiei electronice este relativ mică deoarece numărul de electroni a căror energie crește este egal cu numărul de electroni a căror energie scade. Efectul rezultant este o respingere întrucît în fiecare pereche predomină destabilizarea.

Scanned with OKEN Scanner

Este posibilă și o perturbație de ordinul doi, între orbitale de energie diferită. În acest caz, fiecare orbitală păstrează în oarecare măsură caracterul inițial. În întrepătrunderea orbitalelor ocupate a două molecule nu se observă o variație de energie, efectele de stabilizare și destabilizare compensîndu-se, în timp ce întrepătrunderea orbitalelor ocupate ale unei molecule cu orbitalele vacante ale altei molecule produce destabilizarea (figura 3.7). Prin urmare, o perturbație de ordinul doi conduce la o atracție între două sisteme, atracție a cărei mărime depinde de diferența de energii ale orbitalelor care se întrepătrund.

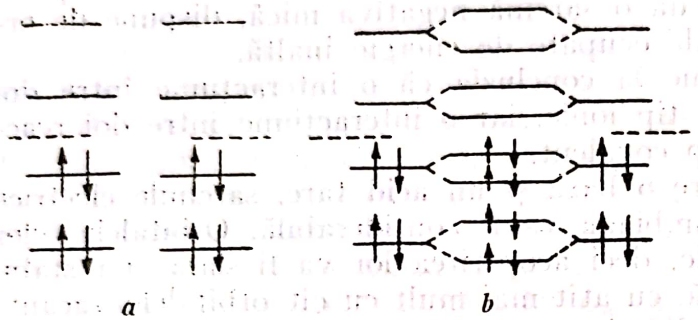


Fig. 3.6. Întrepătrunderea orbitalelor π degenerate: *a* — nivele de energie ale moleculelor izolate; *b* — perturbație de ordinul I.

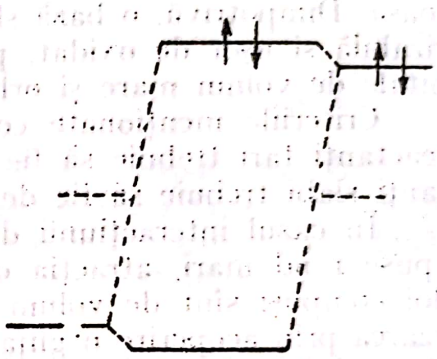
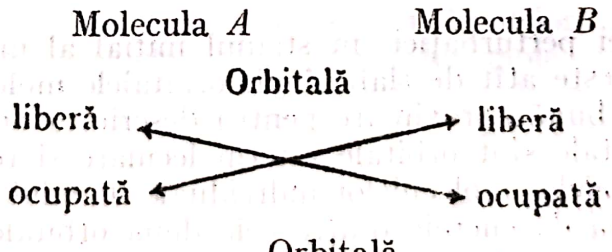


Fig. 3.7. Perturbația de ordin 2 între orbitale de energie diferită.

Această atracție este puternică în cazul interacțiunii dintre o orbitală vacantă inferioară și o orbitală ocupată superioară.

Moleculele cu sisteme de legături conjugate, care posedă nivele π de energie joasă, prezintă un caz interesant de concurență între respingerea moleculelor ca urmare a interacțiunii orbitalelor ocupate și atracție, determinată de prezența orbitalelor vacante.

Direcțiile preferențiale ale reacțiilor bimoleculare neionice sînt cele în care au loc interacțiunile cele mai puternice între orbitale, un rol important revenind orbitalelor de frontieră, după cum reiese din schema de mai jos.



Reacții fotochimice

Orbitală cu electron excitat după deplasarea electronului ←——→ liberă

Orbitală ←——→ ocupată

3.2.3 STAREA AROMATICĂ

Corelarea observațiilor referitoare la reactivitatea compușilor aromatici cu rezultatele unor analize fizico-chimice minuțioase, cît și cu rezultatele calculelor mecano-cuantice, a condus la definirea stării aromatice.

Starea aromatică este condiționată de existența unui sistem ciclic cu conjugare continuă, cu un număr de $4n + 2$ electroni π ($n = 0, 1, 2, 3$) și de planaritatea ciclului, care asigură fuziunea orbitalelor p într-o orbitală moleculară extinsă.

Valorile susceptibilității diamagnetice, alura spectrelor RMN și uniformitatea lungimii legăturilor, determinate experimental, pot servi ca parametri cantitativi pentru definirea aromaticității.

În aprecierea aromaticității este mai convenabilă utilizarea valorilor energiei de rezonanță, E_{rez}, definită ca diferența dintre energia electronilor π calculată prin metoda Hückel și energia structurii de referință, decît a valorilor energiei de delocalizare, E_d, calculate pentru hidrocarburi conjugate, conform formulării clasice Kékulé. Energia de delocalizare, E_d, se definește ca diferența dintre energia electronilor π a unei hidrocarburi cu n duble legături conjugate și energia electronilor π a n molecule de etenă. Valorile energiei de delocalizare raportate la un electron nu dau indicații cantitative asupra aromaticității, în timp ce valorile energiei de rezonanță raportate per electron furnizează astfel de indicații.

Tabelul 3.3

Tipuri de legături în compușii aromatici [41]

Legătura	Tipul legăturii (ij)	E_{ij} (unități β)
$H_2C=\overset{\vert}{C}H$	23	2,000*
$HC=\overset{\vert}{C}H$	22	2,0699
$H_2C=\overset{\vert}{C}-$	22′	2,000*
$HC=\overset{\vert}{C}-$	21	2,1083
$-\overset{\vert}{C}=\overset{\vert}{C}-$	20	2,1716
$=CH-CH=$	12	0,4660
$=CH-\overset{\vert}{C}=$	11	0,4362
$=\overset{\vert}{C}-\overset{\vert}{C}=$	10	0,4358

* Adoptat arbitrar.

Molecula unei substanțe este aromatică, nearomatică sau antiaromatică după cum diferența dintre energia electronilor π, calculată prin metoda Hückel, și energia structurii de referință prezintă valori pozitive, zero sau negative. În tabelul 3.3 sînt prezentate trei tipuri de legături simple, cinci tipuri de legături duble și energiile de legătură corespunzătoare. În rubrica „tipul legăturii" prima cifră indică dacă legătura este dublă (2) sau simplă (1), iar cea de-a doua dă numărul de atomi de hidrogen atașați (0, 1, 2, 3). Se disting, astfel legături duble cu doi atomi de hidrogen la un atom de carbon (22′) și legături cu un atom de hidrogen la fiecare atom de carbon (22), dar nu se face nici o remarcă asupra conformației cis sau trans. În această prezentare benzenul conține trei legături de tip 22 și trei legături de tip 12.

Adoptarea celor opt tipuri de legături s-a făcut din rațiuni de calcul pentru a aproxima mai corect caracterul aromatic decît în cazul conside-

rării a două tipuri de legături. De fapt, nu există molecule care să conțină opt tipuri de legături, ci există opt combinații liniare a cîte două elemente : n_{10}, $n_{11}, \ldots n_{23} \ldots$, aceasta conducînd la necesitatea fixării arbitrare a doi dintre termenii de energie de legătură.

Estimarea energiei electronilor π prin metoda Hückel pentru o structură polienică se face pe baza relației :

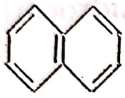
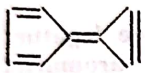
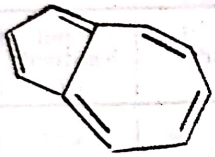
$$E_\pi = n_{10}E^\pi_{10} + n_{11}E^\pi_{11} + n_{12}E^\pi_{12} + n_{20}E^\pi_{20} + n_{21}E^\pi_{21} + n_{22}E^\pi_{22} + n_{22'}E^\pi_{22'} + n_{23}E^\pi_{23}. \quad (3.25)$$

Aplicarea acestei relații pentru calcularea energiei electronilor π la compușii ciclici conjugați conduce la obținerea unor valori diferite de valorile cunoscute, calculate prin metoda Hückel, sau metoda Pariser-Parr-Pople. Astfel, aplicînd relația (3.25) pentru molecula de benzen se găsește :

$$E^{ref}_\pi = 3E^\pi_{22} + 3E^\pi_{12} = 7{,}6077\beta$$

Tabelul 3.4

Valori ale energiei de delocalizare Hückel și ale energiei de rezonanță per electron pentru cîteva hidrocarburi aromatice [41]

Compusul armatic	Structura	E_d/electron, unități β	E_{rez}, unități β
Benzen		0,333	0,065
Naftalină		0,368	0,055
Calicen		0,367	0,043
Azulen		0,336	0,023

în care E^{ref}_π reprezintă energia electronilor π calculată prin considerarea unei structuri de referință polienice.

Valoarea astfel calculată pentru energia electronilor π diferă de valoarea calculată prin metoda Hückel pentru structura benzenului ($E = 8\beta$).

Diferența dintre valoarea energiei electronilor π și valoarea energiei electronilor π calculată prin considerarea unei structuri de referință poate fi o măsură a caracterului aromatic.

Energia de rezonanță per electron se poate calcula cu relația :

$$E_{rez} = \frac{E_\pi - E^{ref}_\pi}{N} \quad (3.26)$$

în care :

E_π reprezintă energia electronilor π calculată prin metoda Hückel ;
E^{ref}_π — energia pentru structura de referință, calculată pe baza ecuației (3.25) ;
N — numărul de electroni π.

Aplicarea relației (3.26) dă o bună corelație între valorile calculate și datele experimentale. Astfel, pentru benzen se găsește $E_{rez} = 0{,}065\beta$.

Scanned with OKEN Scanner

Semnul lui E_{rez}, în unităţi β, este un prim test de aromaticitate. Astfel, dacă :

$E_{rez} > 0$ — compusul aromatic este mai stabil decît o polienă ;

$E_{rez} = 0$ — compusul este nearomatic, asemănător unei poliene ;

$E_{rez} < 0$ — compusul este antiaromatic, mai puţin stabil decît o polienă.

Valorile energiei de rezonanţă per electron pentru cîteva hidrocarburi aromatice sînt prezentate în tabelul 3.4.

În concluzie, se defineşte compusul aromatic drept un compus stabil, care participă la reacţii de substituţie electrofilă, pentru care mărimea E_{rez} este un indice de aromaticitate convenabil.

3.2.3.1. Lungimea legăturii C—C

Datele chimice şi fizico-chimice referitoare la proprietăţile legăturilor C—C în moleculele compuşilor aromatici au fost confirmate prin determinarea lungimii legăturilor prin metode bazate pe difracţia razelor X prin cristale, sau difracţia electronilor în gaze.

După cum se ştie, lungimea legăturii simple C—C este de 1,54 A°, a legăturii duble în etenă — 1,34 A°, a legăturii triple în acetilenă — 1,2 A°. Lungimea legăturii C—C în benzen are o valoare intermediară între lungimile legăturilor simple şi duble, şi anume 1,39 A°; toate legăturile fiind identice.

În moleculele hidrocarburilor aromatice policiclice şi heterociclice lungimile legăturilor nu mai sînt identice, după cum rezultă din tabelul 3.5.

Valorile cuprinse în tabel indică că în hidrocarburile aromatice policiclice, ca şi în benzen, nu există legături simple şi duble. Toate legăturile au caracter intermediar între legăturile simple şi duble. Totuşi, unele dintre acestea, cele care în tratarea clasică erau considerate drept legături duble, sînt mai scurte şi au valori mai apropiate de lungimea dublei legături.

3.2.3.2 Ordinul de legătură şi reactivitatea compuşilor aromatici

Caracterul legăturii aromatice a fost stabilit prin calcule de chimie cuantică. Aplicarea metodei MO a stabilit că ordinul legăturii C—C este 1 în etan, 2 în etenă, 3 în acetilenă, în timp ce ordinele de legătură în compuşii aromatici prezintă valori fracţionare, după cum reiese din tabelul 3.5.

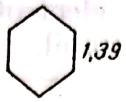
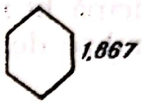
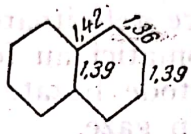
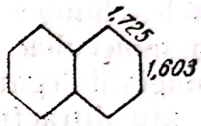
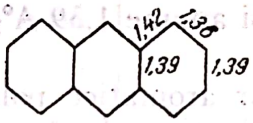
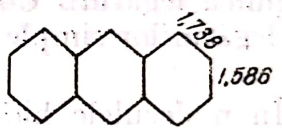
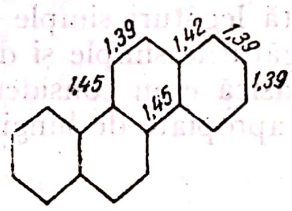
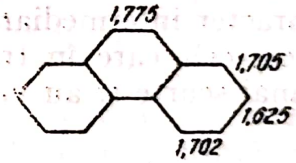
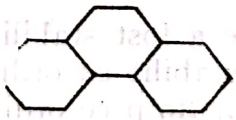
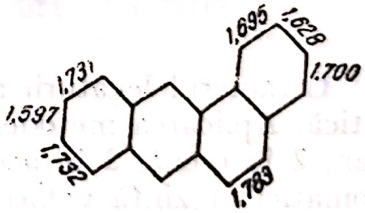
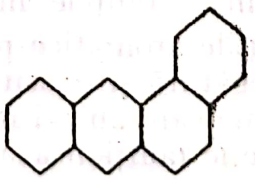
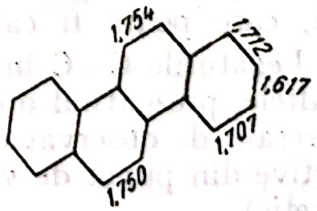
Ordinul de legătură este în strînsă dependenţă cu densitatea electronică, care poate fi calculată din distanţele interatomice.

Legăturile C—C în combinaţiile aromatice policiclice se deosebesc unele de altele, prezentînd ordine de legătură şi densităţi electronice diferite. Este interesant de observat că legăturile care au cel mai mare ordin sînt cele mai reactive din punct de vedere chimic (adiţionează uşor ozon, OsO_4, ester diazoacetic).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.5

Valori ale ordinelor de legătură și ale lungimilor legăturilor C—C în compușii aromatici policiclici

Compusul aromatic	Lungimea legăturii C—C, Å	Ordinul de legătură
Benzen		
Naftalină		
Antracen		
Piren		
Fenantren		
1, 2—Benzantracen		

Semnificația fizică a mărimii ordinelor de legătură reiese din corelarea acestora cu distanțele interatomice ca în figura 3.8 [30].

Trecerea de la ordinele de legătură la lungimile legăturilor se realizează ușor pe baza relației lui Deas [14].

Corelația dintre ordinele de legătură și reactivitate este de reală utilitate practică. În general, desfășurarea reacțiilor compușilor aromatici presupune localizarea a doi electroni π la centrul de reacție, ceilalți electroni π regrupîndu-se astfel încît să rezulte un sistem cu energie minimă. Energia

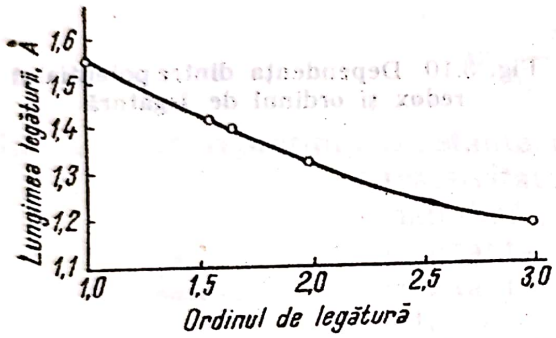


Fig. 3.8. Corelarea ordinelor de legătură cu distanțele interatomice

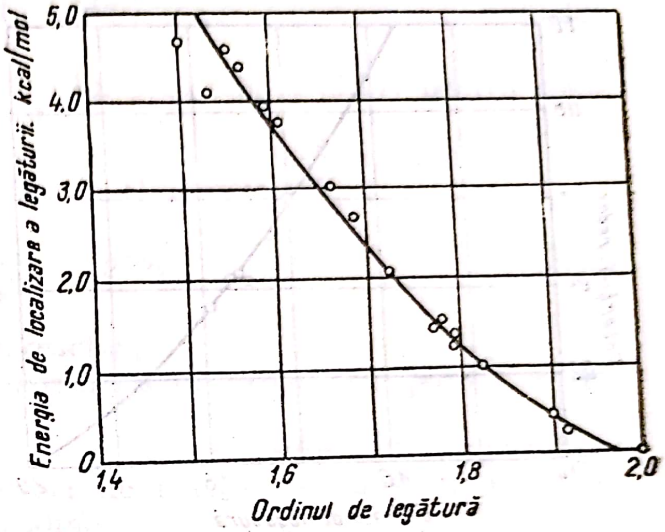
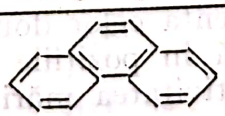


Fig. 3.9. Dependența dintre energia de localizare și ordinul de legătură

implicată în această localizare, denumită energie de localizare a legăturii, poate fi calculată prin metodele chimiei cuantice. Valorile energiei de localizare pentru principalii compuși aromatici sînt prezentate în tabelul 3.6.

Tabelul 3.6

Valori ale energiei de localizare pentru diferiți compuși aromatici

Compusul	Formula	Energia de localizare, kcal	
Benzen			−30
Naftalină		legătură 1, 2 legătura 2, 3	−22 −37
Fenantren		legătura 9, 10	−16

Energia de localizare, considerabil mai mică pentru pozițiile 1, 2 în molecula naftalinei, explică de ce această hidrocarbură reacționează preferențial la această legătură.

Dependența dintre energia de localizare și ordinul de legătură este prezentată în figura 3.9.

Scanned with OKEN Scanner

Ordinul de legătură și energia de localizare a legăturii sînt în strînsă corelație cu potențialul redox al *o*-chinonei corespunzătoare hidrocarburii [4], dependență prezentată în figura 3.10.

Această dependență permite stabilirea ordinului legăturii pe baza unei valori cunoscute a potențialului redox al chinonei corespunzătoare.

Datele fizico-chimice și rezultatele calculelor mecano-cuantice arată că în timp ce în molecula de benzen toate legăturile sînt identice, cu sisteme de electroni π delocalizați, în combinațiile aromatice, cu nuclee condensate,

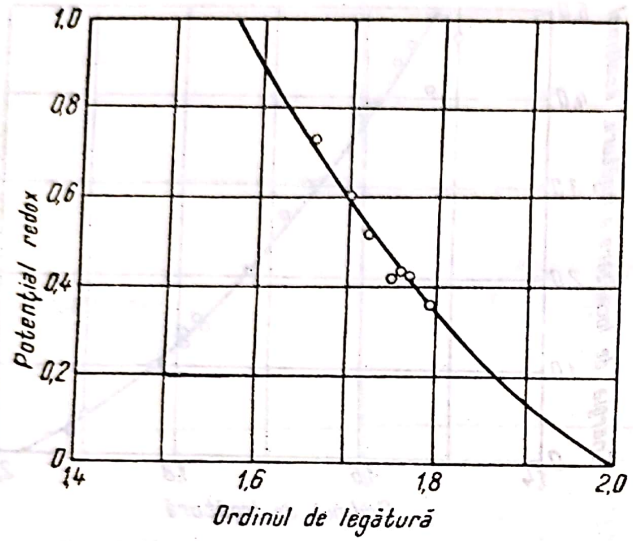


Fig. 3.10. Dependența dintre potențialul redox și ordinul de legătură

legăturile C—C nu sînt identice, unele prezentînd un grad de nesaturare mai mare, ceea ce corespunde unui ordin de legătură mai ridicat. La acești compuși se remarcă o localizare parțială a legăturilor duble și simple, care influențează reactivitatea chimică.

Cea mai simplă moleculă în care se observă localizarea parțială a dublelor legături este naftalina. În molecula de naftalină acest fenomen se datorește influenței a două inele benzenice condensate. Electronii π de la atomii de carbon 9 și 10 (comuni celor două nuclee, spre deosebire de ceilalți, interacționează cu trei electroni π vecini, ca urmare, legăturile 9—10,1—9,8——9,4—10,5—10, trebuie să prezinte ordine de legătură mici. Ordinele de legătură pentru legăturile 1—2,3—4,5—6,7—8 trebuie să fie mai mari, iar pentru legăturile 2—3 și 6—7 mai mici.

În fenantren, în inelele marginale are loc o localizare parțială, care determină valori mari ale ordinelor legăturilor 1—2, 3—4, 5—6, 7—8. În nucleul central, în pozițiile 9—10 este localizată o legătură etilenică.

În molecula antracenului, influența celor două nuclee benzenice marginale conduce la localizarea parțială în pozițiile 9 și 10 a unor electroni neîmperecheați, ceea ce explică reactivitatea mărită a acestor poziții.

3.2.3.3 Reactivitatea compușilor aromatici în reacții de substituție electrofila

Energia electronilor pentru un sistem cu n electroni π este dată de relația :

$$E_\pi = n\alpha + \Sigma m_j\beta = n\alpha + M\beta \qquad (3.27)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care : α reprezintă integrala coulombiană ;
β — integrala de legătură (de schimb) ;
m — coeficientul lui β în expresia energiei orbitalei ocupate superioară a derivatului aromat ;
M — coeficient caracteristic orbitalei moleculare.

Reactivitatea substratului aromatic într-o substituție electrofilă este proporțională cu energia de localizare, L^+, definită prin relația :

$$L^+ = M - M^+ \tag{3.28}$$

în care : M și M^+ reprezintă coeficienții lui β în relația (3.27) pentru compusul aromatic, respectiv intermediarul de reacție.

Pe de altă parte, reactivitatea unei poziții, s, dintr-o hidrocarbură aromatică se poate reprezenta printr-o relație Hammett [42] :

$$\lg \frac{k_s}{k_{\alpha-C_{10}H_8}} = \rho^* \sigma_s \tag{3.29}$$

în care : ρ^* reprezintă constanta de reacție ;
σ_s — reactivitatea poziției s în raport cu poziția α din naftalină ;
k_s — constanta vitezei de reacție la substituția în poziția s ;
$k_{\alpha-C_{10}H_8}$ — constanta vitezei de reacție la substituția în poziția α a naftalinei.

Se adoptă, de obicei, $\rho^* = 1$, pentru reacția de protonare a hidrocarburilor aromatice în acid fluorhidric lichid.

S-a stabilit că există o dependență liniară între valorile σ_s obținute pentru o serie de hidrocarburi aromatice și valorile energiilor de localizare L^+.

Corelațiile dintre reactivitățile relative și energiile de localizare, care dau indicii referitoare la reactivitatea în substituția aromatică, sînt confirmate și prin estimarea mărimilor termodinamice implicate în formarea intermediarilor de substituție [33].

Astfel, pentru o reacție de substituție :

$$ArH + Y^+ \rightarrow Ar^+ \begin{matrix} \nearrow Y \\ \searrow H \end{matrix} + \Delta E \tag{3.30}$$

care presupune următoarele etape :

$$ArH \rightarrow Ar^+ + e + I_p \tag{3.31}$$

$$Ar^+ \rightarrow Ar^+ \cdot sp^2 + L \cdot \tag{3.32}$$

$$Ar^+ \cdot sp^2 \rightarrow Ar^+ \cdot sp^3 - E_h \tag{3.33}$$

$$Y^+ + e \rightarrow Y \cdot - E_a \tag{3.34}$$

$$Y\cdot + Ar^+\cdot sp^3 \rightarrow Ar^+\begin{matrix}\diagup Y\\ \\ \diagdown H\end{matrix} - E_\sigma \qquad (3.35)$$

variația energiei, ΔE, este de forma :

$$\Delta E = I_p + L\cdot - E_h - E_a - E_\sigma \qquad (3.36)$$

în care : I_p reprezintă potențialul de ionizare al compusului aromatic ;
$L\cdot$ — energia de localizare ;
E_h — energia de rehibridizare ;
E_a — afinitatea pentru electroni a reactantului electrofil Y^+ ;
E_σ — energia legăturii σ.

Aplicînd relațiile (3.27—3.28) pentru estimarea valorilor energiilor implicate în treptele elementare postulate ale reacțiilor de substituție (3.31—3.32) se obține :

$$L\cdot = (M - m) - M^+ = L^+ - m \qquad (3.37)$$

Conform teoriei lui Hückel, potențialul de ionizare I_p se exprimă prin relația :

$$I_p = km\beta \qquad (3.38)$$

Valorile m sînt tabelate pentru o serie de compuși aromatici, iar k se poate determina din panta dreptei $I_p = f(m)$.

Întrucît pentru o reacție de un anumit tip termenii E_h, E_a și E_σ sînt constanți, se poate scrie :

$$\Delta E = L^+ + m(k - 1) + C \qquad (3.39)$$

în care C reprezintă o constantă caracteristică.

În cazul în care se ține seama și de reactivitatea reactantului electrofil [6], variația energiei implicate în substituția electrofilă ΔE, se poate estima pe baza relației :

$$\Delta E = C_x - 2\beta(a_{0r} + a_{0t}) \qquad (3.40)$$

în care : C_x reprezintă o constantă caracteristică reactantului electrofil ;
a_{0r}, a_{0t} — constante caracteristice atomilor din pozițiile r și t, vecine cu poziția s la care are loc atacul agentului electrofil.

Reactivitatea poziției s din hidrocarbura aromatică, la care are loc atacul agentului electrofil Y^+ se poate exprima prin intermediul numărului de reactivitate, N_s ;

$$N_s = 2(a_{0r} + a_{0t}) \qquad (3.41)$$

Pentru un anumit tip de reacție, pe baza relațiilor (3.40, 3.41) se poate, deci, scrie :

$$\log \frac{k}{k_0} = -\frac{\beta}{RT}(N_0 - N_s) \qquad (3.42)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care: k_0 reprezintă constanta vitezei de reacție pentru benzen;
k — constanta vitezei de reacție pentru hidrocarbura considerată;
N_0 — numărul de reactivitate pentru benzen.

Relația (3.42) indică faptul că, independent de tipul de reacție de substituție electrofilă, prin reprezentarea logaritmilor constantelor vitezelor de reacție relative în funcție de numerele de reactivitate se obțin drepte de pantă $\frac{\beta}{RT}$.

3.3 RELAȚII ÎNTRE STRUCTURA CHIMICĂ ȘI REACTIVITATE

3.3.1 INTERACȚII INTRAMOLECULARE

Influențele reciproce care se exercită între atomii unei molecule se soldează cu modificări ale proprietăților fizice, ale echilibrului de reacție ale vitezelor de reacție, cît și cu formarea unor izomeri sterici.

Interacțiile intramoleculare se transmit prin intermediul electronilor care formează legăturile chimice, prin perturbarea întregului sistem electronic.

Diferitele tipuri de deplasări de electroni corespund, în esență, la două tipuri de efecte:

— efecte de polarizare;
— efecte de polarizabilitate.

Efectele de polarizare descriu deplasările de electroni în starea fundamentală a sistemelor saturate și nesaturate, datorită influenței unor factori intramoleculari. Aceste efecte sînt:

— efectul inductiv static, $-I_s$;
— efectul electromer static, $-E_s$ (efect mezomer, M) după cum reiese și din tabelul 3.7.

Efectele de polarizabilitate descriu deplasările de electroni apărute temporar în moleculele substanțelor, sub influența factorilor externi.

Aceste efecte includ:

— efectul inductiv dinamic, $-I_d$ (efect inductomeric);
— efectul electromer dinamic, $-E_d$ (efect electromeric).

Efectul inductiv static se definește ca deplasarea electronilor π din molecula unui compus organic prin inducție electrostatică cauzată de prezența anumitor atomi.

Efectul inductiv exercitat de un atom sau o grupare de atomi depinde de diferența de electronegativitate dintre atomii care participă la legătura respectivă și de influențele exercitate de alte grupări polare din componența moleculei.

Efectul inductiv dinamic este un efect de polarizabilitate datorit acțiunii unor forțe electrice care apar în centrul de reacție, în starea de tranziție.

Efectul electromer static (mezomer) reprezintă deplasarea electronilor π într-o moleculă aflată în starea fundamentală.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.7

Efecte de polarizare şi polarizabilitate exercitate de diferite grupe funcţionale

Mecanismul electronic	Efectul electronic	
	Polarizare	Polarizabilitate
Inductiv → I	Efect $+I_s$ (respingător de electroni) Inductiv static, I_s $-\ddot{N}R > -\ddot{O}$; $-O^- > -S^-$ $-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2(CH_3) > -CH_3$ Efect $-I_s$ (atrăgător de electroni) $-\overset{+}{O}R_2 > -\overset{+}{N}R_3 \quad -F > -OR$ $=\overset{+}{N}R_2 > =\overset{+}{N}R_3 \quad -F > -Cl$ $-OR > -SR$ $\equiv N > =NR > -NR_2$ $-C\equiv CR > -CR=CR_2 > -CH_2-CR_3$	$-\ddot{O} > -OR > -\overset{+}{O}R_2$ Inductiv dinamic, I_d $-CR_3 > -NR_2 > -OR > -F$ $-I > -Br > -Cl > -F$ $-CR_3 > -CHR_2 > -CH_2R > -CH_3 > -H$
Electromer (de conjugare) E	Efect $+E_s$ $-\bar{O} > -OR > \overset{+}{O}R_2$ $-\bar{S} > -SR > -\overset{+}{S}R_2$ Electromer static (E) (mezomer M) $-F > -Cl > -Br > -I$ Efect $-E_s$ $=\overset{+}{N}R_2 > =NR$ $=O > =NR > =CR_2$ $=S > =O$ $\equiv N > \equiv CR$	$+E_d \quad -\overset{-}{C}- > -\overset{-}{N}- > -\ddot{O}- > \ddot{X}-$ Electromer dinamic, E_d (electrometric) $-F > -Cl > -Br > -I$ $-E_d \quad >C=O >$ $>C=N- >$ $>C=C<$
Domeniul în care se manifestă	— proprietăţi fizice — echilibru de reacţie — viteză de reacţie	Viteză de reacţie

Scanned with OKEN Scanner

Efectele electromere sînt condiționate de :

— existența unor structuri geometrice similare în care sînt posibile deplasări de electroni π și de electroni ai dubletelor neparticipante ;

— valori energetice apropiate ale structurii limită ;

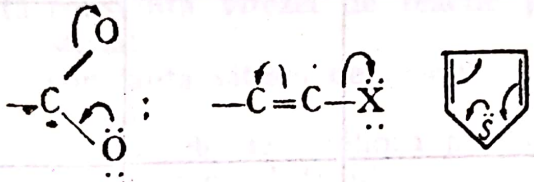
— posibilitatea transmiterii efectelor prin lanțurile de duble legături conjugate.

— existența unei structuri coplanare.

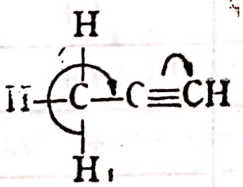
Deplasările electromere se datoresc :

— conjugării π — π în sistemele cu duble legături conjugate ;

— conjugării π — *p* între electronii π ai unei legături duble și electronii neparticipanți ai unui atom plasat convenabil.



— conjugării π — σ între electronii π ai unei legături duble sau triple și electronii σ ai unei legături simple.



— conjugării între electronii π și electronii neîmperecheați de tip trifenilmetil.

Efectul electromer dinamic definește deplasarea electronilor π într-un sistem conjugat, sub influența unui reactiv polar. Efectul electromer dinamic se manifestă în același sens cu efectul electromer static, determinînd o accentuare a polarității legăturii.

Efectele electronice exercitate de principalele grupe funcționale sînt prezentate comparativ în tabelul 3.8.

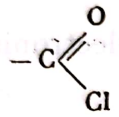
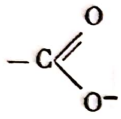
În funcție de structura moleculei, atomii sau grupele de atomi pot exercita atît efect inductiv, cît și efect electromer, de același semn sau de semn contrar, după cum reiese din tabelul 3.8, în care este prezentată și mărimea relativă a efectelor electronice exercitate de diferite grupe funcționale.

Utilitatea practică a cunoașterii efectelor de deplasare a electronilor în moleculele compușilor organici constă în posibilitatea explicării reactivității acestora, în special în cazul substituțiilor aromatice.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.8

Efecte electronice exercitate de diferite grupe funcționale

Grupa funcțională	Efect $+I$	Efect $-I$	Efect $+E$	Efect $-E$
$-NO_2$		++		+++
$-C\equiv N$		+		+++
$=C=O$		+		+++
$=C=S$		+		+++
		+		++
				+
$-\overset{+}{N}\equiv$		+++		
$-SO_3H$		++		+
$-Hlg$		++	+	
$-O-$		+	++	
$-S-$		+	++	
$-N=$		+	++	
$-CH_3$	+		+	
$-CR_3$	++			
$=C=C=$		+	(+)	(+)
$-C\equiv C-$		+	(+)	(+)
$-C_6H_5$		+	(+)	(+)

Scanned with OKEN Scanner

3.3.2 RELAȚII LINIARE DE ENERGIE LIBERĂ. ECUAȚIA HAMMET

Efectul influenței substituenților asupra constantei vitezei de reacție poate fi descris cantitativ cu ajutorul unor relații liniare de energie liberă, printre care relația lui Hammett este una dintre cele mai utilizate.

Ecuația lui Hammett stabilește dependența dintre constantele de echilibru și respectiv constantele vitezelor de reacție, pentru derivații meta și para substituiți ai benzenului, în raport cu derivații nesubstituiți prin intermediul a două constante : σ și ρ.

Astfel, ecuația Hammett se poate prezenta în una din următoarele forme :

$$\lg k = \lg k_0 + \sigma_\rho \tag{3.43}$$

$$\lg K = \lg K_0 + \sigma_\rho \tag{3.44}$$

în care : k reprezintă constanta vitezei de reacție pentru compusul substituit ;

k_0 — constanta vitezei de reacție pentru compusul nesubstituit ;

K, K_0 — constantele de echilibru pentru compusul substituit, respectiv nesubstituit.

Constanta σ depinde numai de natura substituienților, în timp ce constanta de reacție, ρ, variază în funcție de tipul reacției și condițiile de lucru.

Arbitrar, s-a considerat $\rho = 1$ pentru procese de disociere a acidului benzoic nesubstituit. În aceste condiții se determină σ ca raport între logaritmii constantelor de ionizare pentru acizii benzoici substituiți și nesubstituiți. Utilizînd valorile σ astfel determinate se pot calcula valori σ pentru alte reacții.

Ecuația Hammett se aplică, în limitele unor erori acceptabile, pentru corelarea constantelor vitezelor de reacție și, respectiv, constantelor de echilibru pentru mai multe serii de reacții. În general, substituenții care exercită efecte $-I$, $-E$ prezintă valori pozitive ale constantei σ, în timp ce substituienții care manifestă efecte $+I$, $+E$ reprezintă valori σ negative.

Cu ajutorul parametrului σ, care poate avea valori pozitive și negative, se stabilește o corelație între valorile acestui parametru și mecanismul de reacție.

În unele cazuri s-au înregistrat abateri de la ecuația lui Hammett datorită rezonanței dintre substituenți și centrul de reacție, atunci cînd substituentul din poziția para este atrăgător de electroni iar centrul de reacție electronodonor, sau, invers, cînd substituentul este electronodor și centrul de reacție electronoacceptor.

Valori pozitive ale constantei ρ indică că în starea de tranziție centrul de reacție prezintă o densitate electronică mărită față de starea inițială.

Ecuația Hammett corespunde unor relații liniare între energiile libere (de reacție sau de activare) pentru diferite serii de reacții.

Scanned with OKEN Scanner

Dependența dintre energia liberă de activare Gibbs, $G^{\neq}$, și constanta vitezei de reacție, k, se poate exprima printr-o reacție de forma :

$$k = \frac{kT}{h} e^{-G^{\neq}/RT} \tag{3.45}$$

în care : k reprezintă constanta lui Boltzmann ;
h — constanta lui Planck ;
T — temperatura absolută ;
R — constanta universală a gazelor.

Prin logaritmarea expresiei (3.45) se obține :

$$\lg k = \lg \frac{kT}{h} - \frac{\Delta G^{\neq}}{2{,}303\ RT} \tag{3.46}$$

Ecuația (3.43) poate fi, astfel, scrisă în termeni de energie liberă de activare :

$$-\frac{\Delta G^{\neq}}{2{,}303\ RT} = -\frac{\Delta G_0^{\neq}}{2{,}303\ RT} + \sigma\rho \tag{3.47}$$

în care : $\Delta G_0^{\neq}$ reprezintă energia liberă de activare pentru reacția compusului nesubstituit.

Relația (3.47) este echivalentă cu relația (3.48):

$$\Delta G^{\neq} = \Delta G_0^{\neq} - 2{,}303\ RT\sigma\rho \tag{3.48}$$

Ecuația lui Hammett în cazul unei alte serii de reacții pentru care constanta de reacție este ρ' are forma :

$$\Delta G'^{\neq} = \Delta G_0'^{\neq} - 2{,}303\ RT\sigma\rho' \tag{3.49}$$

Ecuațiile (3.48), (3.49) pot fi aduse la următoarele forme :

$$\frac{\Delta G^{\neq}}{\rho} = \frac{\Delta G_0^{\neq}}{\rho} - 2{,}303\ RT\sigma \tag{3.50}$$

$$\frac{\Delta G'^{\neq}}{\rho'} = \frac{\Delta G_0'^{\neq}}{\rho'} - 2{,}303\ RT\sigma \tag{3.51}$$

Scăzînd membru cu membru relațiile (3.50) și (3.51) se obține :

$$\Delta G^{\neq} - \frac{\rho}{\rho'}\Delta G'^{\neq} = G_0^{\neq} - \frac{\rho}{\rho'} G_0'^{\neq} = \text{constant} \tag{3.52}$$

Relația (3.52) indică existența unei dependențe liniare între energiile libere de activare pentru două serii omoloage de reacții.

Scanned with OKEN Scanner

3.4. TIPURI DE REACȚII APLICATE IN PROCESELE FUNDAMENTALE DIN SERIA AROMATICĂ

O reacție chimică se definește ca o redistribuire a electronilor de valență între atomii moleculelor sau ionilor care iau parte la reacții. Redistribuirea electronilor se realizează prin modificarea minimă a distribuției inițiale. Modificări mari înregistrate în distribuția electronilor indică existența unei succesiuni de reacții.

Distribuția electronilor se poate modifica prin reacții homolitice, heterolitice și reacții redox.

În cazul proceselor fundamentale din seria aromatică se întîlnesc atît reacții homolitice, cît și reacții heterolitice (substituții electrofile și nucleofile).

Reacțiile homolitice decurg prin intermediul radicalilor :

$$Y\cdot + R - X \rightarrow Y - R + X.$$

Reacțiile heterolitice presupune acțiunea :

— unui agent nucleofil Y : (reacții heterolitice nucleofile) :

$$Y: + R - X \rightarrow Y - R + X:$$

— unui agent electrofil, ion pozitiv sau substanță care conține un atom cu tendință de completare a octetului electronic (reacții heterolitice electrofile) :

$$Y + R - X \rightarrow Y - R + X.$$

3.4.1 SUBSTITUȚIA ELECTROFILĂ AROMATICĂ

Substituția electrofilă aromatică constă în înlocuirea sau deplasarea unui proton, sau a unei grupe de atomi, din nucleul aromatic datorită acțiunii unui reactant cu sarcină pozitivă sau cu deficit de electroni (reactant electrofil) și formarea unei legături între centrul de reacție și agentul electrofil.

Formarea agenților electrofili este favorizată de acțiunea catalizatorilor, acizi protonici (H_2SO_4, $HClO_4$, HPO_4, HF) sau acizi Lewis ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_3$, BF_3) asupra reactanților utilizați în calitate de agenți de substituție.

De exemplu, formarea ionilor de nitroniu și cloroniu, agenții activi în reacțiile de nitrare și clorurare, are loc datorită acțiunii acidului sulfuric, respectiv $FeCl_3$:

$$NO_2{-}OH + H^+ \rightarrow NO_2^+ + H_2O$$

$$Cl{-}Cl + FeCl_3 \rightarrow Cl^+ + FeCl_4^-$$

Reacțiile de formare a agentului electrofil (specia care produce atacul electrofil) sînt reacții reversibile sau ireversibile premergătoare substituției

Scanned with OKEN Scanner

propriuzise, în care pot apărea mai multe specii reactive, ceea ce implică considerarea selectivității substratului aromatic și a reactivității relative a tuturor speciilor prezente.

Principalele reacții de substituție electrofilă aromatică cu aplicații industriale, corespunzînd schemelor generale de reacții :

$$Ar—H + Y^+ \rightarrow Ar—Y + H^+$$

$$Ar—R + Y^+ \rightarrow Ar—Y + R^+$$

sînt prezentate în tabelul 3.9.

Tabelul 3.9

Reacții de substituție aromatică

Substratul	Procesul	Y^+	Produsul de reacție
Ar — H	Nitrare	NO_2^+	Ar — NO_2
	Nitrozare	NO^+	Ar — NO
	Halogenare	Hlg^+	Ar — Hlg
	Alchilare Friedel-Crafts	Alc^+	Ar — Alc
	Acilare Friedel-Crafts	$Alc - CO^+$	Ar — C(Alc) = O
	Cuplare	$Ar'N_2^+$	Ar — N = N — Ar'
	Sulfonare	SO_3	Ar — SO_3H
	Reacție Kolbe-Schmidt	CO_2	
Ar — R	Dezalchilare	H^+ (R = —Alc)	Ar — H
	Cuplare	$Ar'N_2^+$ (R = $-COO^-$)	Ar—N=N—Ar' + CO_2
	Desulfonare	H^+ (R = SO_3^-)	Ar—H + SO_3

3.4.1.1. Mecanismul substituției electrofile aromatice

Substituția electrofilă aromatică comportă fie un mecanism sincron, într-o singură etapă, conform schemei (3.53), fie un mecanism în două etape (adiție și eliminare) conform schemei de reacții (3.54) :

$$Y^+ + Ar—H + \ddot{B} \rightarrow Y^+ \ldots Ar \ldots H \ldots B \rightarrow Y—Ar + HB^+ \qquad (3.53)$$

$$Y^+ + Ar—H \rightarrow Y—Ar^+—H \xrightarrow{+\ddot{B}} Y—Ar + HB^+ \qquad (3.54)$$

în care :

Y^+ reprezintă agentul electrofil ;

B — baza acceptoare de protoni.

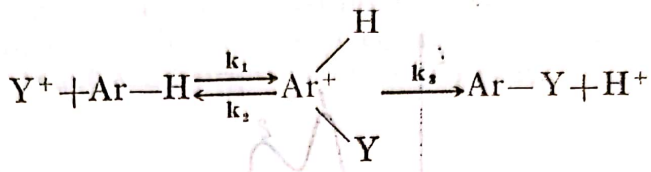
Cercetările experimentale și calculele mecano-cuantice au dovedit că mecanismul 3.54 este cel mai plauzibil.

Mecanismul în două etape presupune :

— adiția reactantului electrofil (Y^+) la nucleul aromatic, cu formarea unui intermediar instabil, izolabil în unele cazuri ;

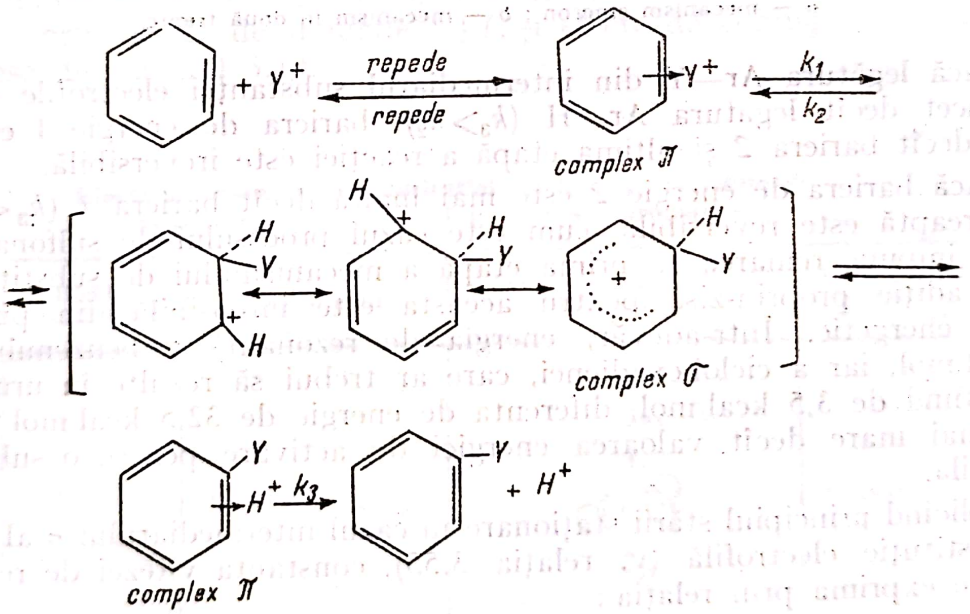
— eliminarea unui proton din intermediarul de reacție.

Caracteristic este faptul că legătura nouă Ar—Y se formează înainte de ruperea legăturii Ar—H :



$$Y^+ + Ar{-}H \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ar^+ \xrightarrow{k_3} Ar{-}Y + H^+ \qquad (3.55)$$

S-a stabilit că agenții electrofili puternici manifestă o selectivitate mică față de diferite substraturi aromatice, dar o selectivitate de poziție mare. Aceste observații au fost corelate cu formarea unui complex π cu selectivitate de substrat mică și transformarea acestui complex π în complex σ, care condiționează selectivitatea de pozitie.



Complexul σ, denumit impropriu astfel, este un carbocation ciclopentadienic, la care sînt fixați, prin legături σ, reactantul electrofil Y^+ și atomul H. Formarea acestui carbocation corespunde trecerii centrului de reacție de la starea de hibridizare sp^2, cu substituienții coplanari cu nucleul aromatic, la starea de hibridizare sp^3, cu substituienții Y^+ și H dispuși într-un plan perpendicular pe planul nucleului. Cationul ciclopentadienic este instabil deoarece conține patru electroni π delocalizați într-un sistem de cinci atomi de carbon.

Variația energiei potențiale în cazul unei reacții de substituție electrofilă este prezentată în figura 3.11.

Prezența intermediarului de reacție corespunde minimului de pe curbă. Formarea sau descompunerea acestui intermediar presupune depășirea unor bariere de energie (maximele de pe curbă).

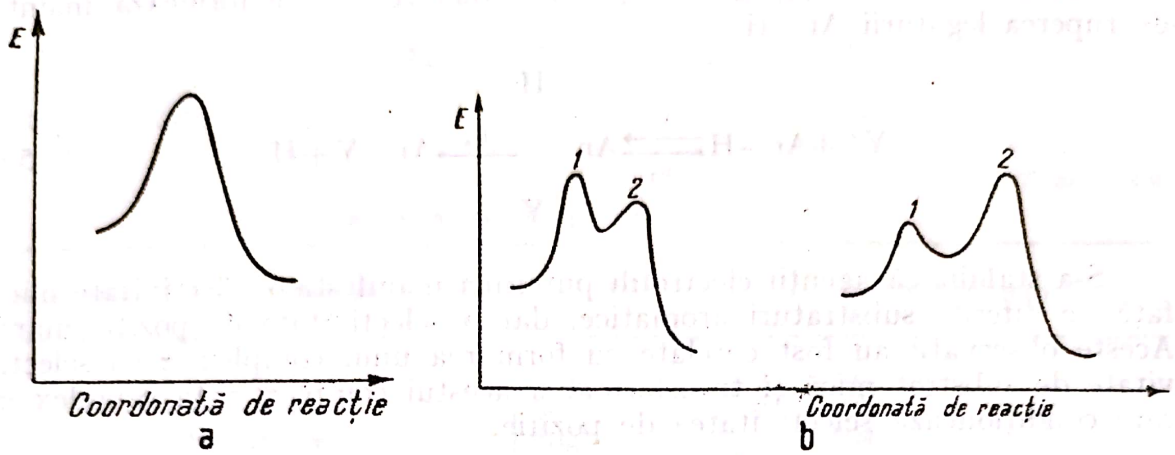


Fig. 3.11. Diagrama energiei în substituția electrofilă aromatică:
a — mecanism sincron ; *b* — mecanism în două trepte.

Dacă legătura Ar—Y din intermediarul substanței electrofile se rupe mai încet decît legătura Ar—H ($k_3 > k_2$), bariera de energie 1 este mai înaltă decît bariera *2* și ultima etapă a reacției este ireversibilă.

Dacă bariera de energie *2* este mai înaltă decît bariera *1* ($k_3 < k_2$) ultima treaptă este reversibilă, cum este cazul procesului de sulfonare.

Se impune remarca că prima etapă a mecanismului de substituție nu este o adiție propriu-zisă pentru aceasta este imposibilă din punct de vedere energetic. Într-adevăr, energia de rezonanță a benzenului fiind 36 kcal/mol, iar a ciclohexadienei, care ar trebui să rezulte în urma unei adiții, fiind de 3,5 kcal/mol, diferența de energie de 32,5 kcal/mol este cu mult mai mare decît valoarea energiei de activare pentru o substituție electrofilă.

Aplicînd principiul stării staționare în cazul intermediarului σ al reacției de substituție electrofilă (v. relația 3.55), constanta vitezei de reacție k, se poate exprima prin relația :

$$k = \frac{k_1 k_3 C_B}{k_2 + k_3 C_B} \qquad (3.57)$$

în care : C_B reprezintă concentrația bazei acceptoare a protonului eliminat în ultima etapă a mecanismului de reacție ;

k_1, k_2, k_3 — constantele vitezelor de reacție pentru etapele mecanismului (3.55).

În cazul în care $k_3 \gg k_2$, relația (3.57) devine : $k = k_1$, iar etapa determinantă de viteză este formarea carbocationului, reacția decurgînd fără

Scanned with OKEN Scanner

efect izotopic pentru că în prima fază legătura C—H rămîne practic nemodificată, eliminarea protonului efectuîndu-se în faza următoare.

În situația în care $k_2 \gg k_3$, relația (3.57) devine:

$$k = \frac{k_1 k_3 C_B}{k_2} \qquad (3,58)$$

Din relația (3.58) se observă că viteza de reacție globală depinde de preechilibrul de formare a intermediarului de reacție (k_1/k_2), viteza de eliminare a protonului, cît și de natura și concentrația bazei care preia protonul. În acest caz reacția decurge cu efect izotopic.

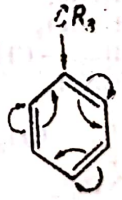
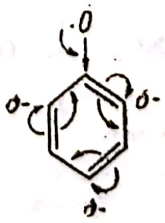
3.4.1.2. Reactivitatea substratului aromatic determinată de repartiția densității electronice în starea fundamentală. Efecte de orientare

În substituția electrofilă aromatică, agentul electrofil atacă pozițiile nucleului aromatic care prezintă nucleofilicitate maximă.

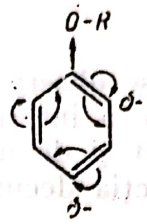
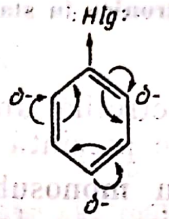
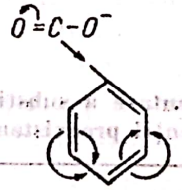
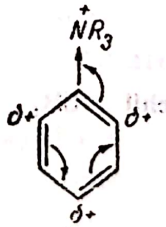
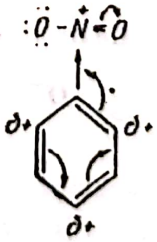
Derivați de benzen monosubstituiți., Substituenții preexistenți în nucleul aromatic pot activa sau dezactiva nucleul în reacțiile de substituție electrofilă prin efecte de inducție ($\pm I$) și efecte de conjugare ($\pm E$), după cum reiese din tabelul 3.10.

Tabelul 3.10

Efecte de orientare a substituției electrofile exercitate de substituenții preexistenți în nucleele aromatice

Ordinul substituentului	Efectul electronic	Substituentul	Distribuția densității electronice	Efectul asupra reactivității substratului	Orientarea
I	$+I$	Alchil $-CR_3$		activare	*o*, *p*
I	$+E$, $+I$	$-O^-$		activare	*o*, *p*

Tabelul 3.10 (continuare)

Ordinul substituentului	Efectul electronic	Substituentul	Distribuția densității electronice	Efectul asupra reactivității substratului	Orientarea
I	$+E > -I$	$-OH$, $-OR$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$		activare	*o, p*
I	$+E < -I$	$-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$		dezactivare	*o, p*
II	$-E, +I$	$-COO^-$		dezactivare sau activare	*m* sau *o, p*
II	$-I$	$-CH_2Hlg$, $-CH(Hlg)_2$ $-CHlg_3$, $-CH_2OH$ $-CH_2NH_2$, $-\overset{+}{N}H_3$, $-CH_2-\overset{+}{N}R_3$		dezactivare	*m*
II	$-E, -I$	$-NO_2$, $-C(=O)-R$, $-C\equiv N$		dezactivare	*m*

Se observă că în tabel sînt consemnate și denumirile clasice, de substituienți de ordinul I pentru acei substituienți care orientează substituția aromatică în poziții orto și para și activează nucleul și substituienții de ordinul II, care orientează substituția în meta și dezactivează nucleul. Această nomenclatură este convenabilă din considerente practice pentru că facilitează formularea unor reguli de orientare a substituției.

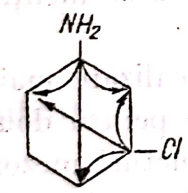
Orientarea în substituția electrofilă este condiționată de fixarea preferențială a agentului electrofil în acele poziții ale nucleului aromatic în care, datorită efectelor de polarizare, exercitate de substituienții preexistenți, densitatea de electroni este maximă.

Cercetările experimentale (măsurători de rezonanță paramagnetică) și unele date teoretice au indicat că efectul de orientare exercitat de diferiți substituenți în starea fundamentală influențează în măsură relativ mică distribuția densității electronice în starea de reacție. Astfel, repartiția electronilor în starea fundamentală a compușilor aromatici nu este un indiciu decisiv în aprecierea particularităților substituției electrofile.

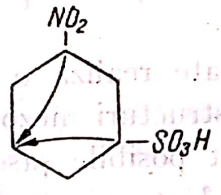
Măsura în care efectele electronice determinate de substituenți stabilizează starea de tranziție este, însă, un criteriu de apreciere a direcției de desfășurare a unei substituții electrofile, pentru că viteza de reacție depinde de stabilitatea stării de tranziție în etapa determinantă de viteză.

Derivați de benzen di-si trisubstituiți. Substituția electrofilă a derivaților de benzen disubstituiți este influențată de natura efectelor electronice exercitate de substituienții preexistenți, de caracterul concordant sau discordant al efectelor de orientare, care depinde de natura și pozițiile reciproce ale substituienților.

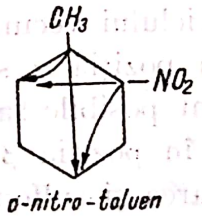
O orientare concordantă se realizează în cazul în care doi substituienți de același ordin sînt dispuși în poziția meta, sau doi substituienți de ordine diferite se află în poziții orto și para:



m-clor-anilină



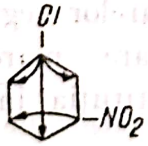
acid m-nitro-benzensulfonic



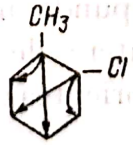
o-nitro-toluen

p-nitro-toluen

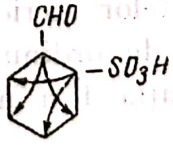
O orientare discordantă este rezultatul prezenței de substituienți de ordin diferit în poziție meta, sau de substituienți de același ordin în poziții orto sau para:



m-nitro-clorbenzen



o-clor-toluen



acid benzaldehid-o-sulfonic

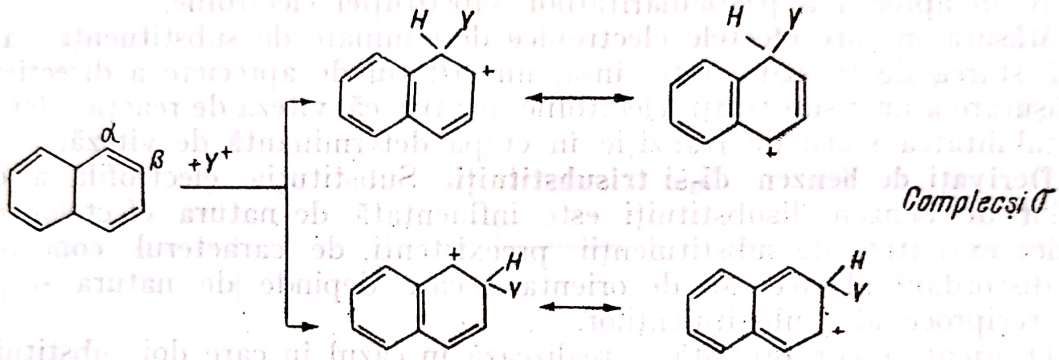
p-metoxi-acetanilidă

În amestecul de izomeri rezultați în urma unei substituții electrofile predomină izomerul la a cărui formare contribuie substituientul cu putere de orientare mai mare.

În cazul substituției electrofile a unui compus aromatic disubstituit, conținînd substituienți cu efecte de orientare comparabile, se obține un amestec de izomeri în proporții aproape egale. De exemplu, la nitrarea 4-clor-toluenului se obține un amestec de 2-nitro-4-clor-toluen și 3-nitro-4-clor-toluen.

Derivații trisubstituiți ai benzenului supuși substituției electrofile conduc la formarea unor derivați 1, 2, 4, 5-tetrasubstituiți simetrici.

Substituția în nucleul naftalenic. În naftalină pozițiile α și β nu sînt echivalente, substituția electrofilă decurgînd preferențial în poziția α, care prezintă nucleofilicitate mai mare.



Structurile mezomere în care sarcina pozitivă este distribuită în pozițiile α și β dovedesc că în cazul substituției în poziția α se menține caracterul aromatic al ciclului vecin.

La substituția în poziția α se poate realiza o delocalizare mai mare a sarcinii electrice (sînt posibile șapte structuri mezomere pentru două nuclee aromatice) decît în poziția β (sînt posibile șase structuri mezomere).

Nitrarea, halogenarea și sulfonarea la temperaturi coborîte a naftalinei conduc la formarea de derivați α — substituiți.

Sulfonarea la temperatură ridicată se soldează cu formarea acidului β-naftalin-sulfonic, favorizat din punct de vedere termodinamic.

Introducerea celui de al doilea substituient în nucleul naftalenic implică considerarea distribuției electronice modificate datorită substituientului preexistent și al efectelor sterice și corespunde următoarelor reguli:

— Substituienții de ordinul I cu putere de orientare mare (OH,— —NH_2) aflați în poziția 1 a naftalinei orientează substituția în pozițiile 2 și 4;

— Substituienții de ordinul I, care prezintă efecte de orientare slabe (-halogen), conduc la formarea izomerilor 1,4 și 1,5;

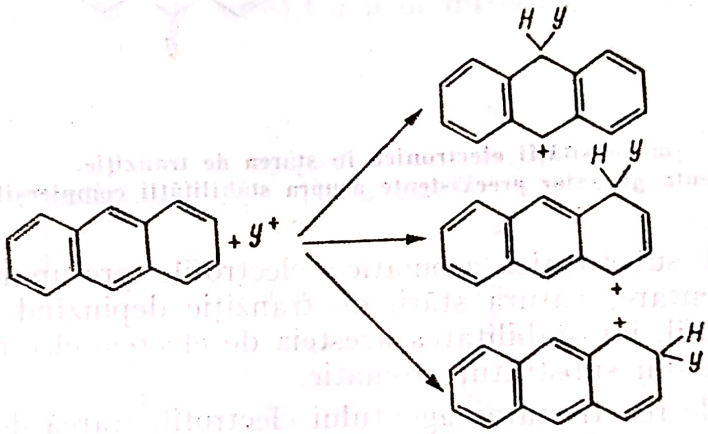
Scanned with OKEN Scanner

— Substituienții de ordinul I aflați în poziția 2 a nucleului naftalenic orientează substituția electrofilă în pozițiile 1,8 și 1,6 ;

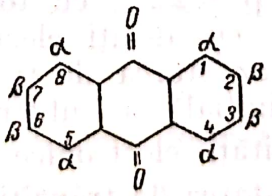
— Din considerente sterice, poziția 3 se ocupă foarte greu ; dacă, totuși, se introduce un substituient în poziția 3, aceasta se realizează după substituția prealabilă a celuilalt nucleu ;

— Substituienții de ordin II aflați în poziția 2 orientează substituția în pozițiile 5 și 8.

Substituția electrofilă a antracenului. Substituția electrofilă a antracenului în poziția 9 este favorizată față de substituțiile în pozițiile 1 și 2. După cum reiese din schema de reacții de mai jos, intermediarul de substituție în poziția 9 conține energia de rezonanță a două inele benzenice (2×36 kcal/mol), în timp ce intermediarii corespunzători substituțiilor în pozițiile 1 și 2 conțin o energie de rezonanță mai mică, corespunzătoare nucleului naftalenic (60 kcal/mol).

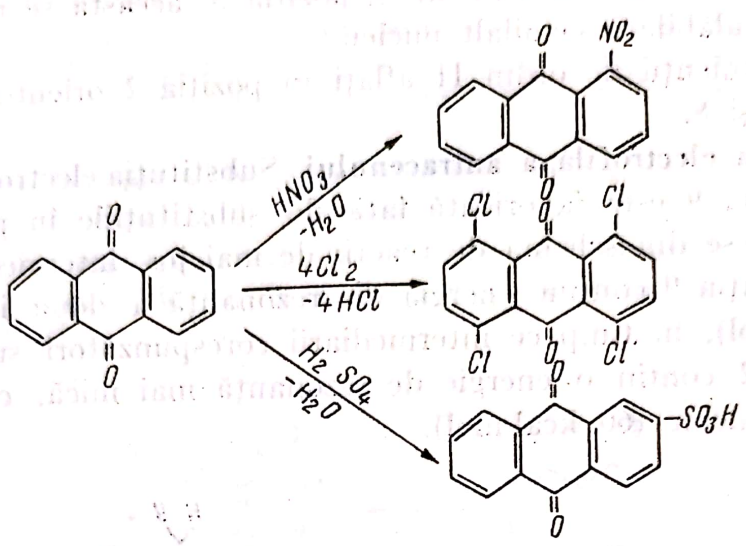


Substituția electrofilă a antrachinonei. Nucleele marginale din molecula antrachinonei se comportă ca nuclee benzenice distribuite în poziția orto cu substituienți de ordinul II, care orientează discordant în poziția meta.



În conformitate cu afirmația făcută ar fi de așteptat să se formeze, în urma substituției electrofile, izomerii α și β. În realitate, substituția antrachinonei decurge cu formarea preferențială a derivaților α — substi-

tuiți, de cele mai multe ori rezultînd un amestec de derivați mono- și poli-substituiți. O excepție o constituie reacția de sulfonare, ca rezultat al căreia se formează izomerul β.



3.4.1.3. Repartiția densității electronice în starea de tranziție. Influența grupelor preexistente asupra stabilității complecșilor activați

Mecanismul substituției aromatice electrofile presupune o succesiune de reacții elementare, natura stării de tranziție depinzînd de reactivitatea agentului electrofil, iar stabilitatea acesteia de efectele electronice exercitate de substituienții din substratul aromatic.

În funcție de reactivitatea agentului electrofil, starea de tranziție poate avea caracter de complex π sau σ. Cu micșorarea reactivității electrofilului crește probabilitatea existenței stării de tranziție sub forma complexului σ.

În reacțiile exoterme cu selectivitate mică de substrat, starea de tranziție este complex π, cu posibilitate de trecere în complex σ, care determină selectiviatea de poziție. În aceste reacții complexul σ se formează relativ ușor și din această cauză substituția în poziția orto este preponderentă. Pentru cele mai studiate reacții ale toluenului cu electrofili puternici s-a găsit raportul o : p = 2 : 1, cu toate că apar și efecte de împiedicare sterică. În reacțiile cu agenți electrofili slabi, raportul izomerilor *o* : *p* scade. În primul caz starea de tranziție are o configurație asemănătoare cu configurația inițială a substratului, pentru care calculele mecano-cuantice indică densități electronice identice în pozițiile orto și para. În cel de al doilea caz, starea de tranziție are caracter de complex σ, stabilitatea ionilor carboniu ai alchil-benzenilor scăzînd în ordinea $p > o > m$ (distribuția densității electronice nu este identică în diferite poziții, fiind maximă în poziția para), ceea ce conduce la micșorarea valorii raportului izomerilor *o* : *p*.

Scanned with OKEN Scanner

La substituțiile fără efect izotopic, starea de tranziție se găsește probabil între complexul π și complexul σ, în timp ce în substituțiile cu efect izotopic aceasta se situează între complexul σ și produsul final.

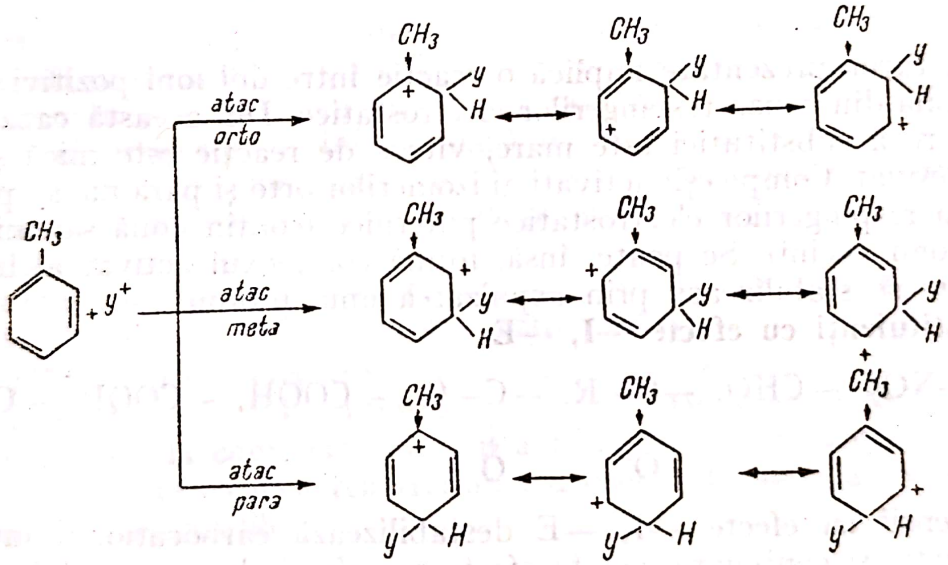
Se poate admite că repartiția densității electronice în stările de tranziție, înainte și după formarea complexului σ, corespunde densității electronice a acestui carbocation cu viață scurtă și cu energie puțin mai mică decît energia stărilor de tranziție.

Viteza reacției de substituție este condiționată de stabilitatea stării de tranziție în etapa determinantă de viteză.

Substituienții preexistenți în nucleul aromatic stabilizează sau destabilizează starea de tranziție în funcție de efectele electronice exercitate.

Energia de activare a reacției de substituție electrofilă depinde de diferența de energie dintre starea energetică a ionului carboniu și starea energetică fundamentală.

Substituienți cu efecte $+I$ (grupe alchil). Atacul unui agent electrofil Y^+ asupra unui alchil-benzen determină apariția de sarcini pozitive în pozițiile orto și para față de substituientul introdus.

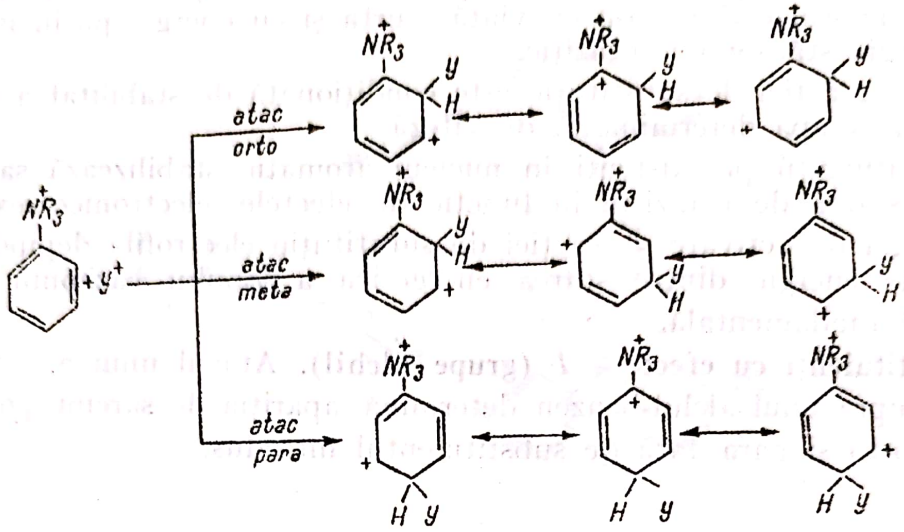


Deoarece grupele alchil sînt respingătoare de electroni, densitatea de electroni la atomul de carbon la care sînt legate aceste grupe este mărită, iar complecșii activați cu sarcina pozitivă la acești atomi sînt stabilizați. Într-adevăr, proporțiile dintre izomerii formați la substituția electrofilă a alchil-benzenilor corespunde seriei para > orto > meta.

Deci, un substituient care mărește densitatea electronică în starea fundamentală stabilizează starea de tranziție pentru substituțiile în para și orto și activează nucleul aromatic, făcînd posibilă stabilirea de interacții electrostatice între substratul nucleofil și agentul electrofil.

Scanned with OKEN Scanner

Substituienţi cu efect —*I* (grupe oniu $-\overset{+}{N}(Alc)_3$). Substituienţii cu efect —I destabilizează carbocationul format în substituţia electrofilă, efectul de destabilizare fiind mai redus în poziţia meta.



Structurile prezentate implică o reacţie între doi ioni pozitivi care este improbabilă din cauza respingerilor electrostatice. Din această cauză energia de activare a substituţiei este mare, viteza de reacţie este mică şi nucleul este dezactivat. Complecşii activaţi ai izomerilor orto şi para nu se pot forma din cauza respingerilor electrostatice puternice (conţin două sarcini pozitive la doi atomi vecini). Se poate, însă, forma complexul activat al izomerului meta, care se stabilizează prin expulzarea unui proton.

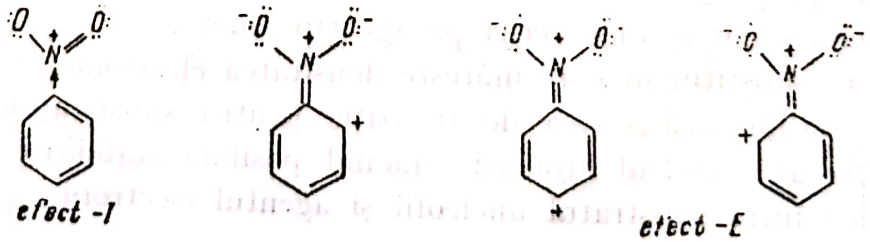
Substituienţi cu efecte —I, —E

$$(-NO_2,\ -CHO,\ -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R,\ -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl,\ -COOH,\ -COOR,\ -CN)$$

Substituienţii cu efecte —I, —E destabilizează carbocationul intermediar prin inducţie şi conjugare, aceste efecte manifestîndu-se mai slab în poziţia meta.

Efectul —I este deosebit de pronunţat la grupa nitro, care posedînd o legătură coordinativă N→O, prezintă o sarcină pozitivă formală la azot.

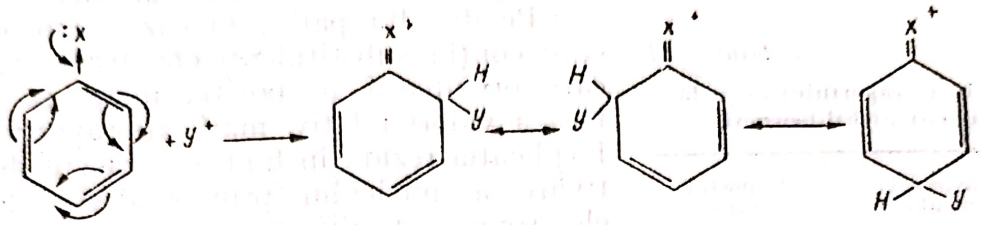
Efectul —E diminuiază densitatea electronică în nucleul arotic, în special în poziţiile orto şi para.



Scanned with OKEN Scanner

Substituția electrofilă are loc cu viteză mică în poziția mata.

Substituienți cu efecte —I, +E antagoniste (—NH_2, —NHR, —NR_2, —OH, —OR, —Hlg). Acești substituienți posedă o pereche de electroni p la atomii grupei funcționale legate de nucleul aromatic, care intră în conjugare cu electroni π ai nucleului, mărind densitatea electronică a acestuia. Complecșii activați ai substituției electrofile au în acest caz structuri orto- și para-chinoide, datorită participării substituienților preexistenți în nucleu.



Substituienții cu efecte —I,> +E (halogenii) dezactivează nucleul aromatic, dar orientează substituția în pozițiile orto și para.

Substituienții cu efecte +E,>—I (—OH, —OR, —NH_2) activează nucleul aromatic orientînd introducerea noilor substituienți în pozițiile orto și para.

Efectele de conjugare și de inducție ale grupelor care conțin N și O depin de *p*H-ul mediului. Astfel, la *p*H<7 aceste grupe se găsesc sub formă de ioni amoniu și oxoniu, cu efecte —I puternice.

În cazul aminelor se înregistrează o blocare a perechii de electroni liberi, susceptibili de conjugare cu electroni π din nucleul aromatic, ceea ce determină o dezactivare în substituția electrofilă și apariția unui efect de orientare în poziția meta.

În cazul fenolilor și eterilor fenolici se remarcă, de asemenea, o scădere a reactivității, cu preponderență în poziția orto.

La *p*H>7, grupa OH trece în anion, $—O^-$, Grupa $—O^-$ din fenoxizi manifestă efecte +I, +E puternice, datorită atît sarcinii ionice negative, cît și participării la conjugarea π —p a trei perechi de electroni p. Cumularea acestor efecte explică reactivitatea deosebit de mare a ionilor fenoxid în substituțiile electrofile.

3.4.1.4. Reactivitatea pozițiilor orto, meta, para

Orientarea substituției electrofile, condiționată de efectele de polarizare și polarizabilitate exercitate de substituienți, trebuie corelată cu efectul steric al substituienților preexistenți, selectivitatea determinată de reactivitatea pozițiilor orto, meta și para și, respectiv, de natura reactantului electrofil.

În cazul grupelor alchil voluminoase, preexistente în nucleul aromatic, accesul reactantului electrofil în poziția orto este împiedicată steric și este favorizată formarea izomerului para, după cum reiese din compararea raportului orto/para pentru diferiți alchil-benzeni (tabelul 3.11).

Scanned with OKEN Scanner

Devierea de la valoarea teoretică ($o/p = 2$) este cu atît mai mare cu cît substituientul este mai voluminos.

La substituția electrofilă a derivaților care conțin substituienți cu efecte $-I$ slabe și $+E$ puternice (fenoli, eteri fenolici, dialchil-aniline), raportul o/p prezintă valori mai mari decît 2. Acest fenomen se datorește stabilității mai mari a complexului activat al izomerului para decît al izomerului orto, stabilitate conferită de valoarea mai mare a densității electronice în poziția para, dovedită prin calcule mecano-cuantice.

Tabelul 3.11

Valori ale raportului *o*-/*p*- la diferiți alchil-benzeni

Substratul aromatic	Raportul *o*-/*p*-
$C_6H_5-CH_3$	1,6
$C_6H_5-CH_2-CH_3$	1,2
$C_6H_5-CH(CH_3)_2$	0,16
$C_6H_5-C(CH_3)_3$	0,14

Pe de altă parte, în cazul unor compuși care conțin substituienți cu efecte $-I$, $-E$, care orientează în poziția meta, se înregistrează valori relativ mari ale raportului o/p. Explicația rezidă în faptul că efecte de dezactivare a nucleului prin scăderea densității electronice este diferențiat, corespunzînd seriei $o > p > m$.

S-a semnalat și selectivitatea mărită pentru poziția para, determinată de natura reactantului electrofil. Astfel, agenți electrofili cu reactivitate mică (stabilitate mare), cum sînt $-NO^+$ (nitrozarea fenolului și dimetilanilinei), ionul diazoniu $(Ar-N \equiv N)^+$ — reacții de cuplare cu amine și fenoli — reacționează numai cu compuși foarte activi și exclusiv în poziția para, care prezintă densitate de electroni maximă.

3.4.1.5. Influențele exercitate de solvenți și temperatură asupra substituției electrofile aromatice

Mediul de reacție și temperatura influențează asupra energiei de activare și entropiei de activare, fără a se putea preciza care este efectul preponderent.

În general, entropia de activare prezintă valori apropiate pentru substituțiile în pozițiile orto și para, în timp ce energia de activare pentru substituția în meta este cu mult mai mare, în cazul unor compuși care conțin substituienți cu efecte de orientare orto, para. Deci, la substituția în poziția meta, coeficientul de temperatură din ecuația lui Arrhenius are o valoare mare. În cazul substituienților care orientează în pozițiile orto și para, temperatura exercită un efect de nivelare în substituția diferitelor poziții, și anume, scade proporția de izomer para în favoarea formării izomerilor orto și meta. La compușii care manifestă efecte de orientare în meta se înregistrează, cu creșterea temperaturii, randamente relativ mari în izomeri orto și para.

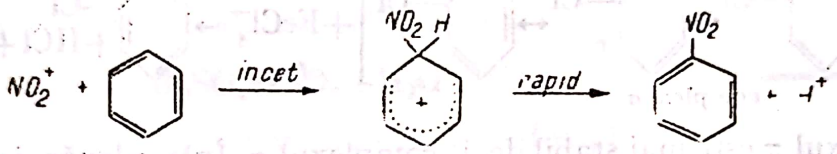
Mediul de reacție interesează în special în ceea ce privește natura bazei care deprotonizează carbocationul substituției aromatice electrofile. Astfel, în cazul unor reacții de cuplare azoică s-a dovedit că intervine o cataliză bazică, care influențează în special cuplarea în poziția para. Diferențele de reactivitate între pozițiile orto și para, în acest caz, se datoresc entropiei de activare mai mari pentru poziția orto.

Scanned with OKEN Scanner

Nitrarea. Agentul electrofil în reacțiile de nitrare a nucleului aromatic este ionul nitroniu, NO_2^+, care se formează prin următoarele reacții, în funcție de natura agentului de nitrare :

1. $HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$
2. $3HNO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + H_3O^+ + 2NO_3^-$
3. $N_2O_5 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^-$
4. $O_2N—O—CO—CH_3 \rightleftarrows NO_2^+ + {}^-O—CO—CH_3$

Reacția ionului nitroniu cu hidrocarbura aromatică decurge în două etape, printr-un mecanism cu complex intermediar caracteristic pentru reacția de substituție electrofilă aromatică :



Formarea ionului nitroniu, ca agent electrofil în reacția de nitrare, s-a pus în evidență prin măsurători crioscopice, electroliza soluțiilor și studiul spectrelor soluțiilor de acid azotic în acizi tari.

Urmărind variația energiei potențiale în cursul unei reacții de substituție electrofilă în nucleul benzenic se poate constata că legătura Ar—NO_2 din intermediarul $H—\overset{+}{Ar}—NO_2$ se rupe mai încet decît legătura Ar—H și, deci, bariera de energia 1 (fig. 3.11) este mai înaltă decît bariera de energie 2. Prin urmare, heterolIza legăturii C—H decurge rapid, în ultimul stadiu al substituției electrofile, după treapta determinantă de viteză.

În acest caz expresia vitezei de reacție este de forma :

$$r = kC_{HNO_3}\ C_{Ar-H}$$

stadiul lent fiind procesul bimolecular, care constă în atacul agentului electrofil asupra substratului nucleofil și formarea complexului σ.

În absența acidului sulfuric, stadiul cel mai lent este formarea ionului nitroniu, conform reacției 2. În acest caz se respectă o cinetică de ordinul 1 și viteza de reacție depinde numai de concentrația acidului azotic.

Clorurarea. Reacția de clorurare este favorizată de polarizabilitatea mare a hidrocarburilor aromatice.

Agentul activ de clorurare, ionul cloroniu Cl^+, se obține prin una din următoarele reacții :

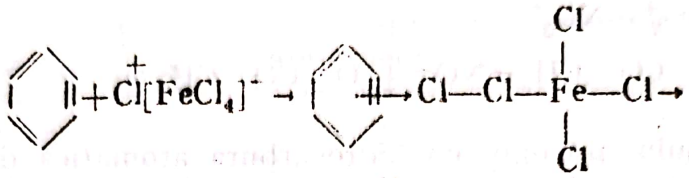
1. $Cl_2 + FeCl_3 \rightarrow Cl^+[FeCl_4]^-$
2. $Cl_2 + I—Cl \rightarrow ICl_3 \rightarrow ICl_2^- + Cl^+$

Scanned with OKEN Scanner

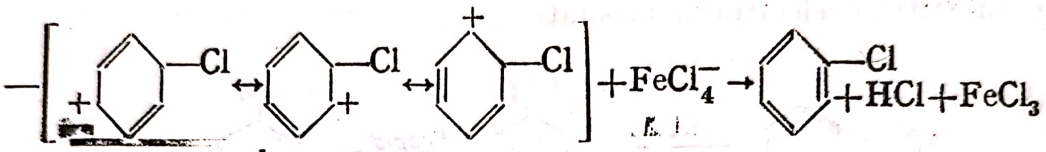
3. $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HOCl + HCl$

$$HOCl + H^+ \rightleftarrows Cl-\overset{+}{O}(H)-H \rightleftarrows Cl^+ + H_2O$$

Clorura benzenului, cu clor, în prezență de catalizatori acizi Lewis, decurge după următorul mecanism :



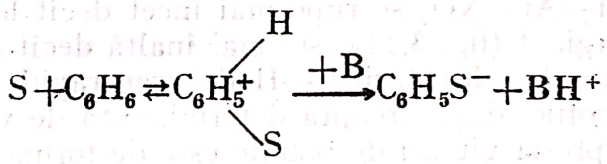
complex π



complex σ

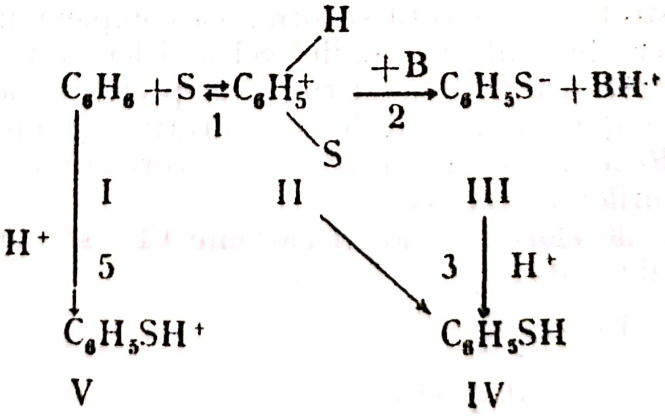
Complexul π este mai stabil decît complexul σ. Într-adevăr, în complexul π se modifică caracterul aromatic al nucleului în măsură foarte mică pentru că nu se formează o legătură nouă. În complexul σ, stabilitatea aromatică este micșorată pentru că delocalizarea electronilor se realizează între cinci atomi de carbon, nu șase, și, totodată, se formează o legătură nouă.

Sulfonarea. Sulfonarea compușilor aromatici este o reacție de substituție electrofilă cu stare de tranziție quasistaționară.



în care : S reprezintă agentul de sulfonare ;
B — baza care fixează protonul.

Mecanismul sulfonării presupune următoarea schemă de reacții :



Succesiunea de reacții (1—4) presupune un transfer intramolecular de proton și este improbabilă în soluție apoasă de acid pentru că HSO_4^- este o bază puternică care extrage ușor protonul legat de atomul de carbon în compusul II.

Viteza totală a reacției de sulfonare depinde de vitezele corespunzătoare reacților 1, 2, 3.

Aplicînd ipoteza stării staționare pentru concentrația intermediarilor (II) și (III) și considerînd numai S ca agent de sulfonare, se găsește pentru viteza de sulfonare a benzenului următoarea expresie:

$$r = \frac{k_1 k_2 C_B}{k_{-1} + k_2 C_B} C_S \cdot C_{C_6H_6} \qquad (3.59)$$

în care:

k_i reprezintă constantele vitezelor de reacție;

C_i — concentrațiile speciilor implicate în reacție.

În cazul sulfonării cu soluții apoase de acid sulfuric, pot funcționa ca agenți de sulfonare următoarele specii: SO_3, SO_3H^+, S_2O_6, $SO_3(H_2SO_4)$ și $H_2S_2O_7$, între care se stabilesc echilibrele:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_2O$$

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$H_2SO_4 \rightleftarrows S_2O_6 + 2H_2O$$

$$4H_2SO_4 \rightleftarrows S_2O_6 + 2H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

$$H_2SO_4 + SO_3 \rightleftarrows H_2S_2O_7$$

$$3H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_3^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$$

Cel mai probabil mecanism de sulfonare a benzenului și derivaților săi cu soluții apoase concentrate de acid sulfuric este cel care presupune ca agent de sulfonare SO_3.

Viteza de sulfonare a diferitelor hidrocarburi aromatice variază în limite largi, pentru aceleași condiții de reacție, în funcție de prezența în moleculele acestora de grupe electronoacceptoare sau electronodonoare.

Reacții Friedel-Crafts. Reacțiile de alchilare și acilare Friedel-Crafts au loc în prezență de catalizatori acizi Lewis ($AlCl_3$, $AlBr_3$, $GaBr_3$, $GaCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, BF_3, $ZnCl_2$), care polarizează reactanții prin reacții de formare de perechi ionice sau complecși:

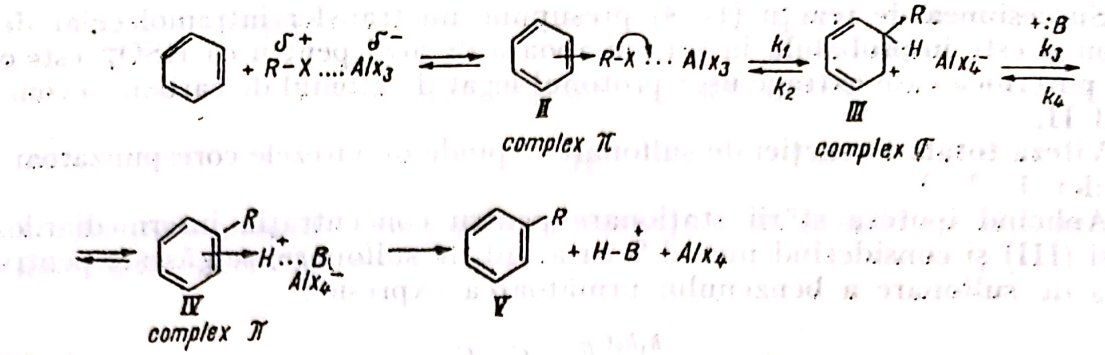
$$R{-}X + AlX_3 \rightarrow R{-}X{-}AlX_3 \rightarrow R^+AlX_4^-$$

$$R{-}X + Al_2X_6 \rightarrow R{-}X\ldots Al{-}X\ldots Al{-}X$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad X \quad X \quad X \quad X$$

Mecanismul alchilării Friedel-Crafts poate fi reprezentat prin schema de reacții:

$$R{-}X + AlX_3 \underset{\text{rapid}}{\overset{\text{rapid}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{I}}{R - X\ldots AlX_3}$$



$$H-\overset{+}{B}+AlX_4^- \rightarrow :B+H-X+AlX_3$$

Alchilarea Friedel-Crafts este influențată de natura solventului utilizat și mărimea efectului inductiv în compușii R—X.

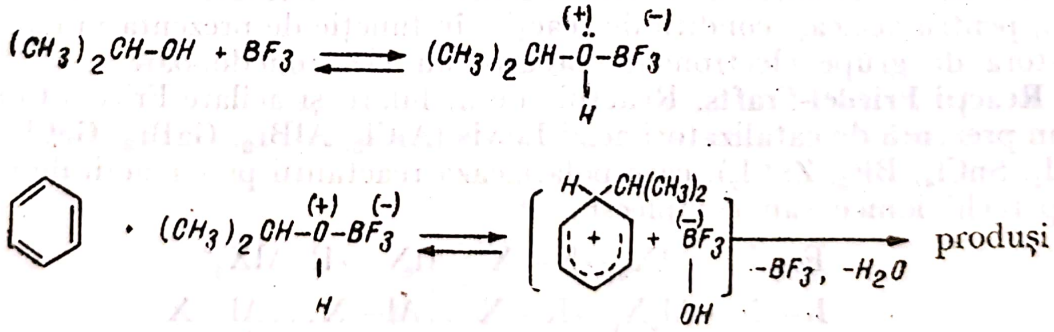
Solventul utilizat trebuie să fie o bază mai slabă decît compusul V. Este indicată utilizarea de solvenți bazici, care facilitează refacerea catalizatorului din complexul carboniu și este contraindicată utilizarea de solvenți puternic polari, care formează cu catalizatorii complecși inactivi.

Efectul +I puternic favorizează labilizarea legăturii R—X. Stabilitatea carbocationilor R^+ corespunde seriei :

$$H_3C^+ < H_3C-CH_2^+ < (CH_3)_2CH^+ \ll (CH_3)_3C^+$$

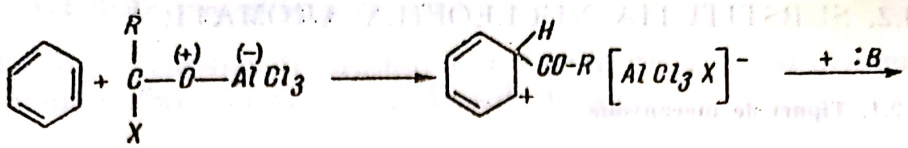
Reacția de alchilare Friedel-Crafts este reversibilă, ceea ce explică frecvența izomerizărilor alchil-benzenilor.

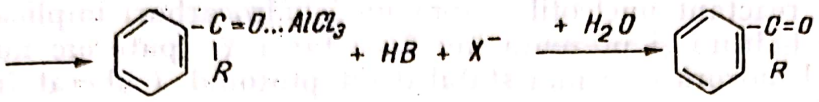
Alchilarea hidrocarburilor aromatice poate fi realizată și cu olefine sau alcooli. Astfel, izopropilarea benzenului poate fi reprezentată prin următorul mecanism :



Acilarea Friedel-Crafts conduce la formarea de cetone aromatice și poate fi reprezentată prin schema de reacții :

$$R-C(=O)-X + AlCl_3 \rightleftarrows R-C^{(+)}(-O-AlCl_3^{(-)})-X$$





$$HB + X^- \rightarrow :B + HX$$

Etapa lentă, determinantă de viteză, este atacul complexului catalizator-agent de acilare asupra substratului aromatic. Viteza de reacție depinde de bazicitatea nucleului.

Reacții de cuplare. Reacția de cuplare este o substituție electrofilă a aminelor aromatice și fenolilor cu cationul $Ar—N \equiv N]^+$.

Prin măsurători cinetice s-a stabilit că reacția este de ordinul global 2.

La cuplarea fenolilor, viteza de reacție crește în intervalul de pH 5—8. Cu cît crește pH-ul, echilibrul

$$Ar—OH \rightleftarrows Ar—O^- + H^+$$

se deplasează spre dreapta, forma activă fiind ionul fenoxid.

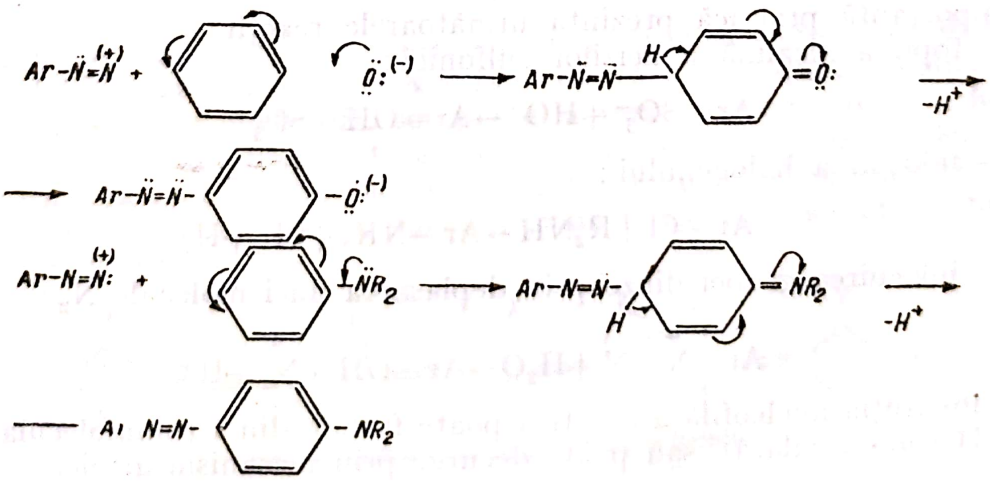
La cuplarea aminelor, forma activă este amina liberă.

Forma activă sub care reacționează diazoderivatul este ionul diazoniu. La pH > 8, viteza reacției de cuplare cu fenol scade, din cauza reacției de echilibru care transformă ionul diazoniu într-un compus inactiv :

$$Ar—N \equiv N]^+ + OH^- \rightleftarrows Ar—N=N—OH$$

Ionul diazoniu este un reactant electrofil slab, care reacționează numai cu compuși aromatici foarte reactivi (ioni fenoxid, amine) :

$$Ar—\overset{(+)}{N} \equiv N: \leftrightarrow Ar—\overset{\cdot\cdot}{N}=\overset{(+)}{N}:$$

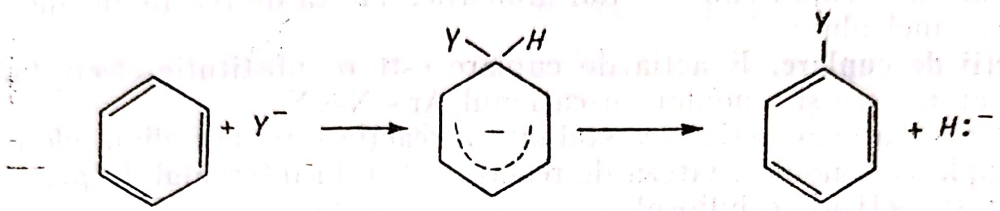


3.4.2. SUBSTITUȚIA NUCLEOFILA AROMATICĂ

3.4.2.1. Tipuri de mecanisme

Atacul unui reactant nucleofil asupra unei hidrocarburi implică eliberarea ionului de hidrură și prezența unor reactanți Y^- puternic nucleofili (baze tari). Ionul hidrură este mai stabil decît protonul (eliberat în substituția electrofilă) și cu conținut energetic mai mare, astfel încît în dizolvanți donori de protoni, trece în H_2.

Pe de altă parte, în solvenți protonici nu pot exista reactanți cu nucleofilicitate mare datorită, efectului de nivelare al solventului.

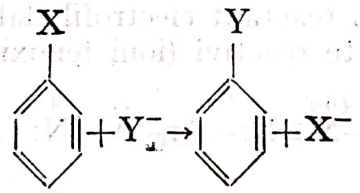


Substituția nucleofilă este puțin probabilă în cazul hidrocarburilor aromatice, în schimb poate avea loc prin atacul agenților nucleofili asupra unor :

— compuși heterociclici cu caracter aromatic (reacția Cicibabin de obținere a 2-amino-piridinei) ;

— compuși aromatici, Ar—X, care conține grupări atrăgătoare de electroni, în prezența unui agent oxidant, cu rolul de a fixa ionul $X:^-$;

— compuși aromatici, Ar—X, în care X (—Cl, $—SO_3^-$.) formează un anion stabil (obținerea fenolilor prin topire alcalină, a aril-sulfonaților de sodiu).



Importanță practică prezintă următoarele reacții :

— topirea alcalină a acizilor sulfonici :

$$Ar—SO_3^- + HO^- \rightarrow Ar—OH + SO_3^{2-}$$

— înlocuirea halogenului :

$$Ar—Cl + R_2NH \rightarrow Ar—NR_2 + Cl^- + H^+$$

— înlocuirea grupei diazo prin deplasarea unei molecule N_2 :

$$Ar—\overset{+}{N}\equiv N + H_2O \rightarrow Ar—OH + N_2 + H^+$$

Substituția nucleofilă aromatică poate fi de ordin I (unimoleculară), de ordin II (bimoleculară), sau poate decurge prin mecanism arinic.

Scanned with OKEN Scanner

3.4.2.2. Substituția nucleofilă de ordinul I

Substituția nucleofilă de ordinul I se întîlnește în cazul descompunerii termice a ionilor diazoniu aromatici în soluție apoasă :

$$Ar—\overset{+}{N}\equiv N \rightarrow Ar^+ + N_2$$

$$Ar^+ + H_2O \rightarrow Ar—OH + H^+$$

$$Ar^+ + Cl^- \rightarrow Ar—Cl$$

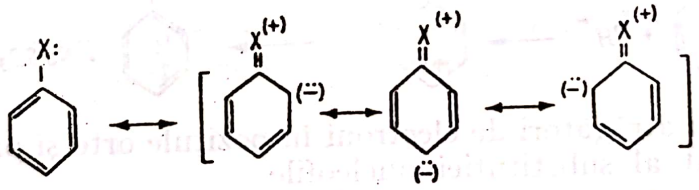
Reacția este de ordinul 1, etapa lentă, determinantă de viteză fiind formarea ionului Ar^+.

Substituienții cu efecte —I(m—Cl) și —I, —E (p—NO_2) micșorează viteza de descompunere a sărurilor de diazoniu pentru că stabilizează sarcina pozitivă în cationul diazoniu, în timp ce substituienții cu efecte +I (m—CH_3), +E, +I(m—OH) accelerează descompunerea prin destabilizarea ionului diazoniu.

Grupele OH, OCH_3 în poziție para reduc viteza reacției de descompunere pentru că stabilizează ionul diazoniu datorită contribuției unei structuri limită cu dublă legătură între nucleul benzenic și grupa N_2^+ :

3.4.2.3. Substituția nucleofilă de ordinul II

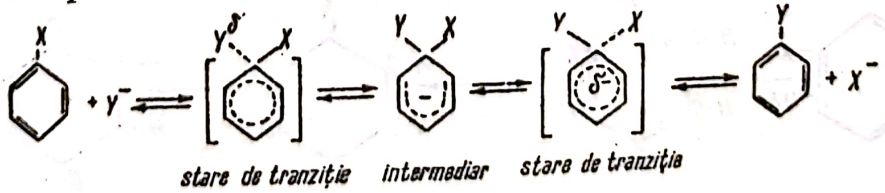
În cazul compușilor Ar—X, dacă grupa X posedă o pereche de electroni p, legătura C—X este deosebit de stabilă, datorită conjugării p—π între electronii neparticipanți ai substituientului și electronii π din nucleul aromatic.



Evident, prezența unor substituienți electronoacceptori în pozițiile orto și para labilizează legătura C—X și favorizează substituția nucleofilă.

În substituția nucleofilă, complexul activat este negativ și se formează mai greu decît complexul activat pozitiv al substituției electrofile.

Formarea noii legături are loc înainte de ruperea legăturii vechi, prin modificarea hibridizării atomului de carbon la care are loc atacul nucleofil, de la sp^2 la sp^3 :



stare de tranziție *intermediar* *stare de tranziție*

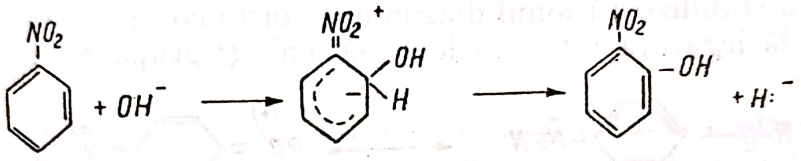
După acest mecanism au loc următoarele reacții :
— înlocuirea clorului cu —OH, —OAlc, —NH_2 ;
— dezlocuirea ionului hidrură ;
— dezlocuirea cu reactanți nucleofili.

Înlocuirea clorului este favorizată de prezența de substituienți cu efecte —I, —E în pozițiile orto și para față de atomul de clor ($N{=}N^+$, NO_2, CH_3SO_2, CN, $COCH_3$, COOR, Hlg), care micșorează densitatea de electroni la centrul de reacție.

Substituienții cu efecte +I, +E în poziție orto defavorizează substituția prin mărirea densității electronice la atomul de carbon care suferă atacul nucleofil.

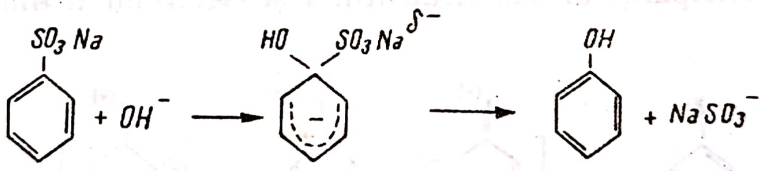
Se remarcă că în substituția aromatică nucleofilă, grupele preexistente în nucleu prezintă efecte electronice de orientare inversate față de cele menționate în substituția electrofilă aromatică.

Dezlocuirea ionului de hidrură este dificilă, necesitînd prezența de baze tari :



Prezența grupei electronoacceptoare, NO_2, favorizează formarea complexului activat. Excesul de nitrobenzen sau alt mediu adecvat, intervine în ultima treaptă a reacției cu acceptor de $H:^-$.

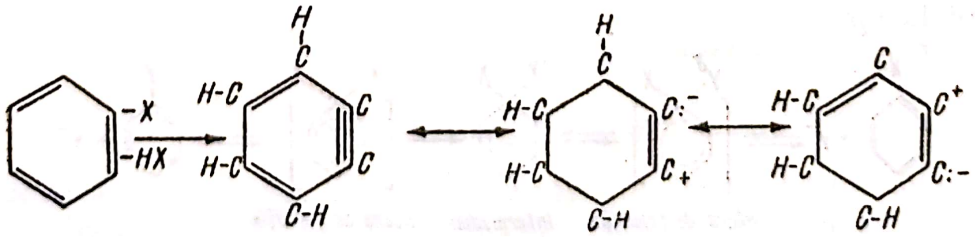
Dezlocuirea cu reactanți nucleofili presupune înlocuirea unei grupe electronoacceptoare, care reduce densitatea de electroni la centrul de reacție :



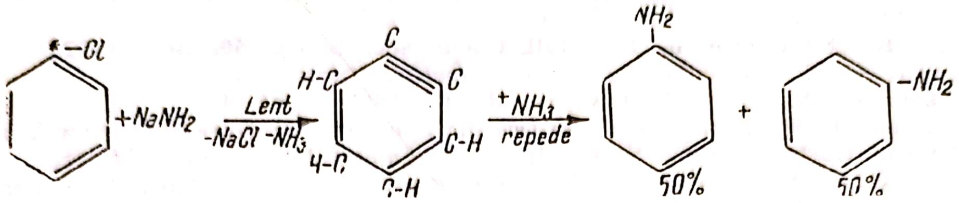
Substituienții atrăgători de electroni în pozițiile orto și para stabilizează complexul activat al substituției nucleofile.

3.4.2.4. Mecanismul arinic

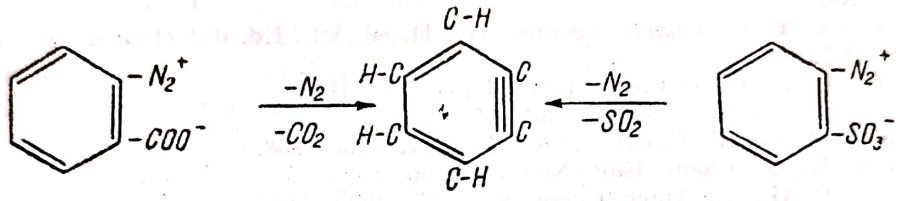
Mecanismul arinic presupune formarea benzinului, care conține o legătură triplă, puternic tensionată, susceptibilă să deplaseze doi electroni π :



Existența benzenului a fost dovedită în reacții cu atomii marcați. Astfel, tratarea clorbenzenului, cu atomul de clor legat la ^{14}C, cu amidură de sodiu în amoniac lichid, conduce la formarea de anilină, cu grupa aminică legată în proporție de 50% la ^{14}C și 50% la un atom de carbon vecin :



De asemenea, se formează benzin din derivații care conțin în poziția orto două grupe care pot forma molecule stabile prin reacții de eliminare (de exemplu, sarea de diazoniu a acidului o-amino-benzoic sau acidul diazo-benzensulfonic) :



Principalele reacții care decurg prin mecanism arinic sînt :

— topirea alcalină a para- și orto-halogeno-fenolilor, situație în care, pe lîngă produșii normali-pirocatehină și hidrochinonă- se formează și rezorcină ;

— hidroliza alcalină energică a orto- și para-clortoluenului, cu formare de meta-crezol ;

— reacții ale orto- și para-diclorbenzenului cu amidură de sodiu, care conduc la formarea de meta-fenilen-diamină.

BIBLIOGRAFIE

1. Angelescu, E., Cornea, F. *Probleme teoretice de chimie organică*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1964.
2. Badea, F. *Mecanisme de reacție în chimia organică*, Ed. științifică, București, 1972.
3. Bărbulescu, E., Bărbulescu, N., Greff, C. *Reacții ale compușilor organici*, Ed. tehnică, București, 1972.
4. Badger, G. M., J. Chem. Soc., 1809, 1950.
5. Baudet, J., Pullman, A., C. R. Acad. Sci. Paris, 244, 777, 1957.
6. Bavin, R. M. G., Dewar, M. J. S., J. Chem. Soc., 164, 1956.
7. Banthorpe, D. V. Chem. Reviews, **70** (3), 295, 1970.
8. Buck, P. Angew. Chem., **81**, 136, 1969.
9. Bunnett, J. F., Morath, R. J., J. Am. Chem. Soc., **77**, 5051, 1955.
10. Bunnett, J. F., Garbisch, E. W., Pruitt, K. M., J. Am. Chem. Soc., **79**, 385, 1957.

Scanned with OKEN Scanner

11. Dewar, M. J. S., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3341, 3345, 3350, 3355, 3357, 1952.
12. Drimuş, I., Spiliadis, A., Stoica, R. *Procese fundamentale în industria organică de sinteză*, vol. I, Ed. tehnică, Bucureşti, 1962.
13. Edwards, J. O., Greene, E. F., Ross, J., J. Chem, Educ., **45** (6), 381, 1968.
14. Earl, J. C., Chem. and Ind., 173, 1955.
15. Fukui, K., Yonezawa, T., Shingu, H., J. Chem. Phys, **20**, 722, 1952.
16. Fukui, K., Yonezawa, T., Nagata, C., Shingu, H., J. Chem. Phys., **22**, 1433, 1954.
17. Fukui, K., Fujimoto, H., Bull. Chem. Soc., Japan, **40**, 2018, 1967.
18. Gilbert, E. E. *Sulfonation and related reaction*, New-York, 1959.
19. Goldkamp, A. H., J. Med. Chem., **8**, 409, 1965 ; citat [48].
20. Groggins, P. H. *Unit Processes in Organic Synthesis*, Mc Graw-Hill, New York, 1952.
21. Hulburt, H. M., Kim, Y. G. Ind. Eng. Chem., **58** (9), 20, 1966.
22. Ingold, C. K. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Ithaca, New York, 1955.
23. Kandorp, A. W., Cerfontain, H., Lixma, F. L. J. Rec. Trav. Chim. Pays Bas, **81**, 969, 1962.
24. Kolbol S., Pullman, A., C. R. 244, 2166, 1957.
25. Lewis E. P., Insole J. M., J. Am. Chem. Soc., 86, 32, 34, 1964.
26. Mathieu, J., Allais S. A. *Principes de Synthèse Organique*, Paris, Masson et Cie Editeurs, 1957.
27. Nenițescu, C. D. *Chimie organică*, vol. I., Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966.
28. Nenițescu, C. D. *Chimie organică*, vol. II, ed. VI., Ed. didactică şi pedagogică, Buc., 1967.
29. Olah, G. A. Accounts Chem. Res., **4** (7), 240, 1971.
30. Pauling. L., J. Phys. Chem., **58**, 662, 1954.
31. Pearson, R. G., J. Chem. Educ., **45**. 581, 643, 1968.
32. Pearson, R. G. Chem. Eng. News, **48**, 66, 1970.
33. Ramsey, B. G., J. Amer. Chem. Soc., **87**, 2502, 1965.
34. Reutov, O. A. *Probleme teoretice ale chimiei organice*, Ed. Acad. R.P.R., Buc., 1964.
35. Sauer J., Auisgen R. Angew. Chemie, **72**, 294, 1960.
36. Scherrer, R. A., Beatty H. R., J. Org. Chem., **37**, 1681, 1972.
37. Stull, D. R. Chem. Eng. Progr., **4**, 16, 1970.
38. Stull, D. R., J. Chem. Educ., **51** (1), A21, 1974.
39. Salem, L., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 543, 553, 1968.
40. Salem J. Chem. in Britain, **5**, 449, 1969.
41. Schaad L. J., Hess B. A., jr, J. Chem. Educ., **51** (10), 640, 1974.
42. Streitwieser, A., Jr. *Molecular Orbital Theory*, John Wiley and Sons, New York, 1961.
43. Venkataraman K. *The Chemistry of Synthetic Dyes*, vol. I, Academic Press, New York, 1952.
44. Venkataraman K. *The Chemistry of Synthetic Dyes*, vol. III, Academic Press, New York, 1970.
45. Vorojțov, N. N. *Bazele sintezei produşilor intermediari şi a coloranților*, Ed. tehnică, Bucureşti, 1954.
46. Williams, T. J. *Systems engineering for the process industries*, Mc Graw-Hill Book Comp. Inc., 1961.
47. Zollinger, H. *Azo and diazo Chemistry Aliphatic and Aromatic Compounds*, Interscience Publishers Inc., New York, 1961.
48. Zune, A. E., Hollstein V., J. Chem. Educ., 51 (1), 16, 1974.

Scanned with OKEN Scanner

4. BILANȚUL DE MATERIALE

4.1. SPECIFICUL BILANȚULUI DE MATERIALE ÎN TEHNOLOGIILE ORGANICE

Bilanțul de materiale constituie, alături de bilanțul termic, baza tuturor calculelor tehnologice cu ajutorul cărora se determină numărul și dimensiunile principale ale aparatelor necesare realizării unui proces dat, în condițiile unei capacități de producție impuse.

Urmărirea circulației materialelor dintr-un proces tehnologic prezintă, însă, importanță nu numai pentru dimensionarea instalațiilor noi, ci și pentru optimizarea fluxurilor de materiale într-o instalație deja existentă.

Efectuarea calculelor bilanțului de materiale permite descoperirea unor strangulări în fluxul de materiale, a pierderilor nejustificate, a variației compoziției pe traseu și dă astfel indicații asupra îmbunătățirilor ce se pot aduce în vederea obținerii parametrilor economici optimi.

Deși baza de calcul a bilanțului de materiale este de mult cunoscută și comună tuturor proceselor chimice, în cazul proceselor din industria organică intervin o serie de probleme care conferă acestui bilanț un grad înalt de complexitate și specificitate. Dificultățile abordării bilanțului de materiale în industria de sinteză organică se datoresc mai multor factori, dintre care cei mai importanți sînt :

a) Compoziția complexă a amestecurilor de reacție formate din reactanți în faze diferite (grad înalt de eterogenitate a sistemului) și, pe lîngă reactanții și produsele reacțiilor principale, din cantități de substanțe provenite din reacții secundare, uneori atît de mici încît cunoașterea compoziției exacte a sistemului este foarte greu — dacă nu imposibil — de realizat ;

b) existența recirculărilor, necesare în unele procese în care productivitatea maximă a instalației sau aparatului nu se atinge la conversia totală, ci la o valoare optimă a acesteia ;

În procesele cu mai multe stadii, care se desfășoară în mai multe reactoare, în afară de materia primă proaspătă, se mai introduc, datorită recirculărilor și anumite cantități din produsele finale, sau din produsele secundare rezultate în proces, ceea ce conduce la schimbarea continuă a elementelor inițiale de calcul.

c) imposibilitatea (în unele cazuri) de separare a bilanțurilor de materiale de cele termice, datorită specificului procesului, în care agentul termic intră nemijlocit în circuitul de materiale.

Efectuarea calculelor de bilanț implică cunoașterea precisă a caracteristicilor procesului, care poate avea loc într-unul sau mai multe stadii, în unul sau mai multe aparate, iar pentru sistemele mai complexe, cu recirculare, a ordinii de consecutivitate stabilită.

Scanned with OKEN Scanner

4.2. FORMA GENERALĂ A BILANȚULUI DE MATERIALE

Într-o formulare generală expresia bilanțului de masă într-un sistem chimic este următoarea :

ACUMULAREA DE MASĂ ÎN SISTEM	=	CANTITATEA DE MASĂ INTRATĂ ÎN SISTEM	−	CANTITATEA DE MASĂ IEȘITĂ DIN SISTEM

Aceasta este expresia generală a bilanțului de materiale pentru un sistem chimic nestaționar. În cazul sistemelor cu regim staționar (caracterizate prin lipsa acumulărilor) bilanțul de masă se formulează astfel :

CANTITATEA DE MASĂ INTRATĂ ÎN SISTEM	=	CANTITATEA DE MASĂ IEȘITĂ DIN SISTEM

Dacă bilanțul de masă este exprimat în termeni de un component oarecare, i, al sistemului atunci :

Masa de component i acumulată în sistem	=	Masa de component i intrată în sistem	−	Masa de component i ieșită din sistem	+

+	Masa de component i produsă prin reacție

Variația masei componentului i considerat se exprimă matematic prin relația :

$$\frac{dm_i}{dt} = -\Delta\psi_{mi} + \langle r_i \rangle V \ \text{[kg/s]}, \tag{4.1}$$

în care : m_i reprezintă masa componentului i în sistem ;

$\Delta\psi_{mi}$ — variația fluxului de masă a componentului i pe seama convecției și, posibil, difuziei ;

r_i — viteza masică de producere a lui i prin reacție chimică raportată la unitatea de volum ;

$\langle r_i \rangle$ — mărimea vitezei de reacție în valoare absolută ;

V — volumul sistemului.

Suma bilanțurilor de masă pentru fiecare substanță chimică din sistem dă bilanțul general al sistemului :

$$\frac{dm}{dt} = -\Delta\psi_m \ \text{[kg/s]}, \tag{4.2}$$

Ambele bilanțuri de masă, exprimate prin relațiile (4.1) și (4.2) sînt exprimate în unități de masă.

Scanned with OKEN Scanner

4.3 BAZELE TEORETICE ALE BILANȚULUI DE MATERIALE

4.3.1 LEGEA CONSERVĂRII MASEI

Baza teoretică pentru alcătuirea bilanțului de materiale o constituie legea conservării masei. Legea conservării masei se formulează diferit, în funcție de tipul de sistem implicat (numărul de componente, numărul de faze, prezența sau absența reacției chimice).

4.3.1.1. Legea conservării masei pentru sisteme fără reacție chimică

Sisteme de mai multe componente și o singură fază. Pentru sistemele cu mai multe componente și o singură fază ($\varphi=1$) legea conservării masei spune că suma maselor tuturor componentelor trebuie să fie egală cu masa totală a sistemului.

$$m_1+m_2+m_3+\ldots\ldots m_k=m \tag{4.3}$$

$$\sum_{i=1}^{k} m_i = m$$

Sisteme cu un component și mai multe faze. Pentru cazul în care există un singur component ($k=1$) și cîteva faze (φ), legea conservării masei stabilește că suma maselor componentelor tuturor fazelor trebuie să fie egală cu masa totală a sistemului. Dacă masa se exprimă în moli:

$$n^1+n^2+n^3+\ldots\ldots n^{\varphi}=n \tag{4.4}$$

În cazul în care substanța trece dintr-o fază în alta, cu cît se va mări cantitatea de substanță dintr-o fază, cu atît se va micșora cantitatea acesteia din cealaltă fază.

Sisteme cu mai multe componente și mai multe faze. Dacă se definește fracția molară a componentului i în faza x astfel:

$$x_i=\left(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^{k} n_i}\right)^{f_x}=\left(\frac{n_i}{n}\right)^{f_x} \tag{4.5}$$

unde n_i reprezintă numărul de moli de component i, iar n numărul tota de mo , iar fracția molară a componentului i în fază y:

$$y_i=\left(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^{k} n_i}\right)^{f_y}=\left(\frac{n_i}{n}\right)^{f_y} \tag{4.6}$$

Scanned with OKEN Scanner

legea conservării masei stabileşte că, pentru fiecare fază, suma fracţiilor moleculare a tuturor componentelor în interiorul acelei faze este egal cu unitatea.

$$\sum_{i=1}^{k} x_i = 1 \tag{4.7}$$

$$\sum_{i=1}^{k} y_i = 1 \tag{4.8}$$

Dacă, de exemplu, în sistem sînt numai două componente, atunci:

$$x_1 + x_2 = 1$$

Cu ajutorul relaţiilor (4.7) şi (4.8) se poate stabili componenţa fazelor dacă sînt cunoscute fracţiile molare ale k — 1 componente.

Tot cu ajutorul acestor relaţii se poate afirma că masa (numărul de moli) din componentul i, în fază x, este egală cu masa întregului sistem x, înmulţită cu fracţia molară a componentei. Astfel, pentru faza 1:

$$n_i^{f1} = n^{f1} x_i \tag{4.9}$$

Numărul de moli de component în faza y va fi:

$$n_i^{fy} = n^{fy} y_i \tag{4.10}$$

Din aceste relaţii se poate scrie bilanţul unui component, de exemplu al componentului 1, pe toate fazele sistemului.

$$n^{f1} x_1 + n^{f2} y_1 + \ldots\ldots n^{f\varphi} z_1 = n \tag{4.11}$$

Bilanţul se poate extinde la toate componentele sistemului:

$$n^{f1} x_1 + n^{f2} y_1 + \ldots n^{f\varphi} z_1 = n_1 \tag{4.12}$$

$$n^{f1} x_2 + n^{f2} y_2 + \ldots n^{f\varphi} z_2 = n_2 \tag{4.13}$$

$$\vdots$$

$$n^{f1} x_k + n^{f2} y_k + \ldots n^{f\varphi} z_k = n_k \tag{4.14}$$

Sistemul de ecuaţii de mai sus se referă la k componente aflate în φ faze. Acest sistem de ecuaţii se poate simplifica dacă se consideră că fiecare termen al părţii stîngi a ecuaţiei reprezintă numărul de moli ai fiecărui component în fiecare fază. În acest caz se introduc doi indici, prima cifră reprezentînd numărul fazei, cea de-a doua numărul componentei.

$$\begin{aligned} n_{11} + n_{21} + n_{\varphi 1} &= n_1 \\ n_{12} + n_{22} + n_{\varphi 2} &= n_2 \\ &\vdots \\ n_{1k} + n_{2k} + n_{\varphi k} &= n \end{aligned} \tag{4.15}$$

$$n^{f} + n^{f2} + n^{f\varphi} = n$$

Scanned with OKEN Scanner

4.3.1.2. Legea conservării masei pentru sisteme cu reacție chimică

La sistemele cu reacție chimică, legea conservării masei capătă o formă caracteristică ; în acest caz se iau în considerare elementele chimice, sau radicalii separați și nu componentele. Suma numărului de moli din componente separate este invariabil egală cu suma numărului de atomi ai elementelor separate. Aceasta se exprimă prin intermediul reacțiilor chimice a căror formă generală este următoarea :

$$\nu_A A + \nu_B B + \ldots \nu_K K = \nu_L L + \nu_M M + \nu_S S \tag{4.16}$$

$$\sum_{i=A}^{S} \nu_i M_i = 0 \tag{4.17}$$

în care : ν_i este coeficientul stoichiometric al componentului i ;
M_i — formula chimică a componentului i.

Produsul $\nu_i M_i$ dă numărul de atomi ai elementului componentului dat. Semnul coeficienților produșilor ν_L, ν_M. . . . ν_S este pozitiv, cel al coeficienților reactanților este negativ.

4.3.2 STOICHIOMETRIE

Din punctul de vedere al inginerului chimist, prezintă importanță proporțiile în care anumite specii chimice reacționează între ele. Dacă, în plus, acesta dispune de date asupra modului în care viteza reacției depinde de concentrația speciilor implicate, cunoaște reacția chimică în măsură suficientă pentru proiectarea unui reactor.

Proporțiile în care speciile chimice interacționează unele cu altele sînt date de stoichiometrie. Stoichiometria se bazează pe teoria atomică, conform căreia moleculele sînt formate numai din atomi întregi și pe legile de bază ale chimiei, legea conservării masei, legea proporțiilor multiple, legea proporțiilor definite, legea *conservării masei gazelor*.

Între mecanismul real al reacției chimice și stoichiometria acesteia pot să apară diferențe, bazate pe restricții de natură energetică.

Este evident faptul că reacția care se scrie prin ecuația cea mai simplă nu este întotdeauna cea care are de fapt loc.

Forma generală a ecuației stoichiometrice este :

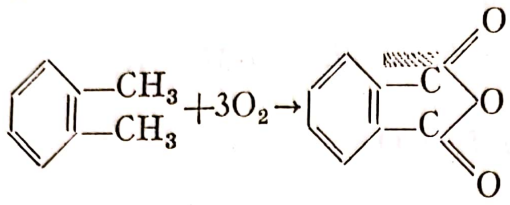
$$\sum_{i=1}^{j} \nu_i A_i = \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 + \ldots \nu_j A_j = 0 \tag{4.18}$$

Termenul A_i reprezintă specia chimică i, iar coeficientul său stoichimetric în reacția dată este ν_i. Pentru ca ecuația de mai sus să fie algebric reală coeficienții stoichiometrici ai produselor care se formează din reactanți prin reacții directe vor fi luați convențional cu semnul (+), iar coeficienții stoichiometrici ai reactanților cu semnul (—). Reacția de transformare a produselor în reactanți este în acest mod reacție inversă.

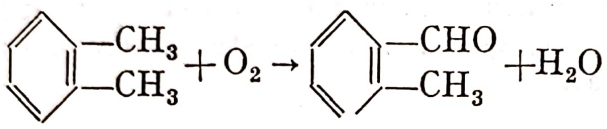
Scanned with OKEN Scanner

În calculele stoichiometrice poate apare uneori necesitatea introducerii unui component inert, al cărui coeficient stoichiometric va fi egal cu zero.

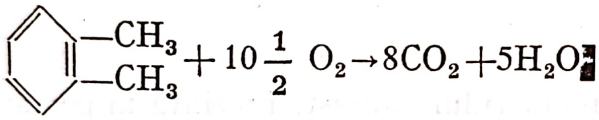
Reacțiile din sinteza organică sînt în mare majoritate reacții complexe, în care atît reactanții cît și produsele de reacție pot lua parte concomitent sau consecutiv la alte reacții. Un exemplu concludent îl oferă oxidarea xilenului la anhidridă ftalică, proces în care xilenul participă, în afara reacției chimice principale la alte patru reacții secundare, conform schemei :

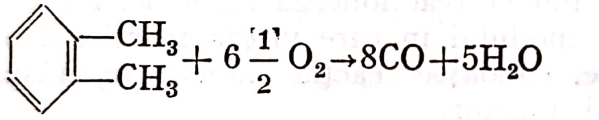
a) 

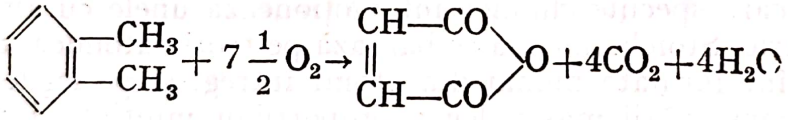
Anhidrida ftalică

b) 

Aldehida toluică

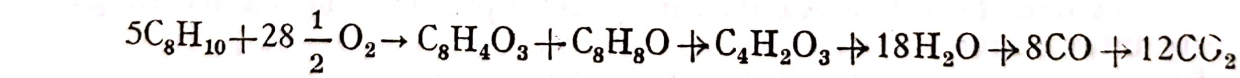
c) 

d) 

e) 

anhidrida maleică

Ecuația stoichiometrică globală are forma :



În cazul acestor reacții complexe, în care un număr de specii A_i participă la un număr de reacții chimice j, ecuația stoichiometrică generală va avea forma :

$$\sum_{i=1}^{i} \nu_{ij} A_i = 0 \qquad (4.19)$$

Sumarea s-a făcut după indicele care se repetă (i), ν_{ij} fiind coeficientul stoichiometric al speciei A_i în reacția j.

Scanned with OKEN Scanner

Este importantă precizarea că sensul ecuației (4.19) rămîne același dacă ecuația se înmulțește cu o constantă oarecare, diferită de 0. Prin urmare, rapoartele între coeficienții stoichiometrici sînt caracteristici constante pentru o reacție.

4.4. CONVERSIE-RANDAMENT

Efectuarea bilanțului de materiale pentru un proces chimic dat implică cunoașterea a două mărimi care caracterizează stadiul transformării chimice a materiei prime și anume :

— conversia reactanților (gradul de transformare al reactanților)
— randamentul în produse finite.

Conversia unui reactant se poate defini ca raportul între numărul de moli din substanța care a suferit transformarea chimică și numărul de moli din aceeași substanță în amestecul de alimentare (conversie fracțională).

$$x = \frac{n}{n_0} \tag{4.20}$$

în care : x — reprezintă conversia fracțională ;
n — numărul de moli de substanță transformați prin reacție chimică ;
n_o — numărul de moli de substanță în amestecul de alimentare.

În cazul în care la transformarea chimică participă cîțiva reactanți, conversia se definește separat pentru fiecare dintre aceștia.

În literatură mai poate fi întîlnită o altă formă de exprimare a conversiei unui reactant și anume :

$$x' = n_o - n_t \tag{4.21}$$

în care n_t reprezintă numărul de moli de reactant netransformați la momentul t.

Considerînd relațiile (4.20) și (4.21) este evident că :

$$x = \frac{x'}{n_0} = \frac{n_0 - n_t}{n_0} \tag{4.22}$$

Pentru aprecierea cantitativă a rezultatelor transformării chimice se folosesc următorii indicatori :

— randamentul în produs calculat în raport cu materia primă transformată (selectivitate). În acest caz se poate defini o selectivitate diferențială (adică aprecierea stării procesului la un moment dat) și „selectivitatea integrală" (aprecierea procesului după rezultatul final).

Scanned with OKEN Scanner

Uneori, în calculele tehnologice se utilizează noțiunea de selectivitate pentru raportul dintre cantitatea de materie primă transformată în produs dorit și cantitatea de materie primă transformată în produse secundare.

În calculul consumurilor de materii prime se ia în considerare randamentul în produs, definit ca raportul numărului de moli din produsul obținut la numărul de moli de materie primă transformată (randament tehnologic), cu considerarea proporțiilor stoichiometrice.

$$\eta = \frac{n_P}{n_0} \tag{4.23}$$

În general, randamentul în produs poate fi raportat la oricare dintre substanțele inițiale. În practică, randamentul se raportează deobicei la unul din reactanți, așa numitul reactant limitant (reactantul limitant este, în principiu, reactantul cel mai valoros, cel mai scump, care participă în proces în proporțiile stoichiometrice cele mai mici).

Tabelul 4.1

Randamentul în procesul de clorurare a benzenului

	Calculat în raport cu benzenul	Calculat în raport cu clorul
Grad de transformare	0,5	0,8
Randament în :		
— monoclorbenzen	0,8	0,667
— diclorbenzen	0,2	0,333
— acid clorhidric	—	1.0

Astfel, în cazul sintezei anhidridei ftalice din xilen, prin oxidare cu aer în exces (raport molar 1/15) randamentul în anhidridă ftalică se va exprima în funcție de cantitatea de xilen transformată chimic.

În procesul de clorurare a benzenului, însă, randamentul în clor-benzeni poate fi exprimat atît ca funcție de cantitatea de benzen reacționată, cît și în funcție de cantitatea de clor, așa cum se vede în tabelul 4.1.

Datele din tabel sînt obținute pentru reacția de clorurare a benzenului care decurge conform ecuației stoichiometrice :

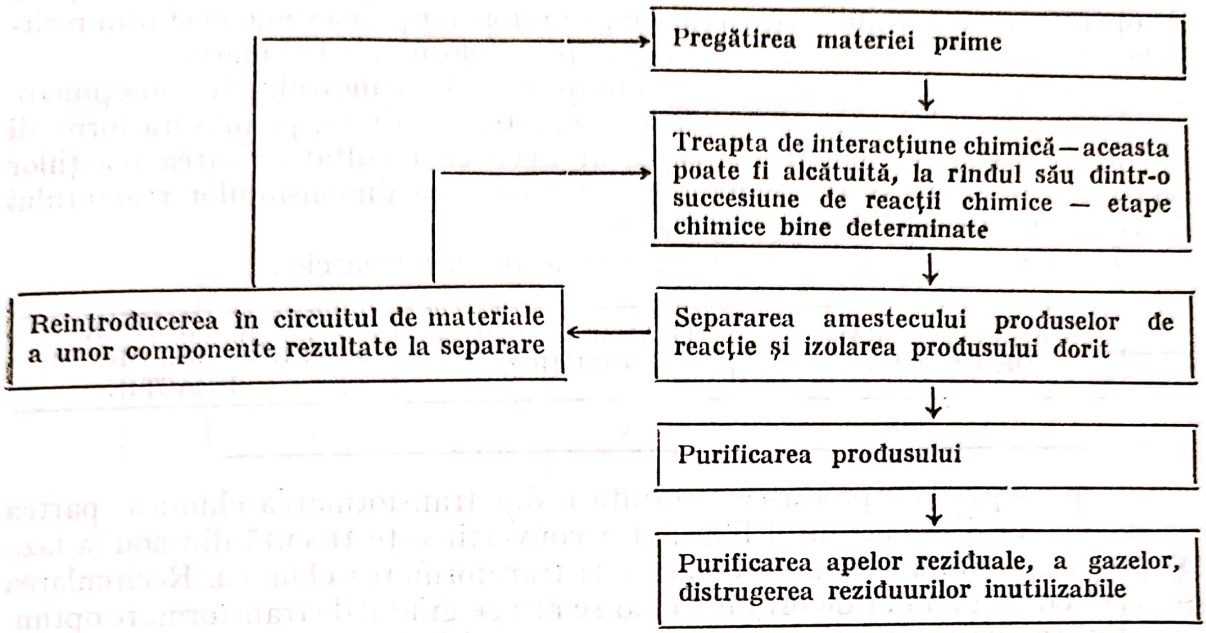
$$20C_6H_6 + 15Cl_2 = 8C_6H_5Cl + 2C_6H_4Cl_2 + 3Cl_2 + 10C_6H_6 + 12HCl$$

În cazul în care produsul urmărit este rezultatul final al unor reacții consecutive (în acest caz diclorbenzenul) și compusul intermediar, după separarea sa de produsul de bază se întoarce în aparatul de reacție, randamentul în produs urmărit crește în mod corespunzător.

Randamentul poate servi și pentru evaluarea pierderilor de materiale inițiale, sau produse de reacție, la prelucrarea lor în anumite stadii ale schemei tehnologice. În acest caz randamentul se calculează ca raport al cantității de substanță obținută ca rezultat al prelucrării chimice la cantitatea de materie primă introdusă la prelucrare (adică pentru conversie egală cu unitatea).

Scanned with OKEN Scanner

Procesul tehnologic de sinteză a unui anumit produs se compune dintr-o succesiune de stadii determinate, care pot fi de prelucrare fizică sau chimică, stadii ce pot fi redate printr-o schemă generală de forma :



În aceste condiții se poate defini un randament global al produsului, la calcularea căruia se iau în considerație randamentele tuturor stadiilor, de forma :

$$\eta_t = \Pi \eta_i \qquad (4.24)$$

în care η_i reprezintă randamentul stadiului i, iar η_t randamentul global.

Consumul specific de materie primă pe unitatea de produs finit se compune din consumurile pe toate stadiile fluxului tehnologic.

4.4.1. RANDAMENTUL ÎN SISTEME CU MAI MULTE STADII ȘI RECIRCULARE. CALCULUL CONSUMURILOR SPECIFICE ÎN ACESTE SISTEME

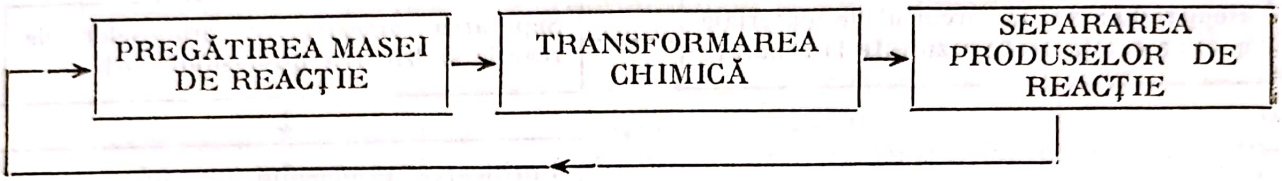
Sinteza produșilor organici se bazează de cele mai multe ori pe procese care se compun din cîteva stadii chimice și, în consecință, relația dintre randamentul în produs finit și indicatorii tehnologici (conversia, randamentul) ai stadiilor separate se complică corespunzător. Apariția recirculării în sistemele în care aceasta este absolut necesară aduce un plus de dificultate în calculul bilanțului de materiale.

4.4.1.1. Sisteme cu recirculare

Pentru asigurarea economicității (și, deci, eficienței) unui proces tehnologic se impune limitarea, la valori cît mai mici posibil, a pierderilor de materii prime și produse. Aceasta se poate realiza nu numai prin reglarea condițiilor de operare a reactorului, pentru a atinge performanța maximă, ci și prin recircularea reactantului neconvertit, adică prin folosirea recirculării.

Folosirea recirculării permite apropierea de condițiile de funcționare ideală a reactorului, care ar consta în scoaterea imediată, pe măsura formării lor, a produselor de reacție. Aceasta ar avea ca rezultat evitarea reacțiilor secundare nedorite și ar conduce la minimalizarea dimensiunilor reactorului în condițiile unei conversii superioare.

În esență, metoda recirculării constă în următoarele :



După separarea produselor rezultate din transformarea chimică, partea nereacționată din reactantul limitant neconvertit este trecută din nou la faza de preparare materii prime și de acolo la transformarea chimică. Recircularea se repetă de un număr de ori pînă cînd se atinge gradul de transformare optim.

Există cîteva situații în care este necesară folosirea recirculării și anume :

1) Atunci cînd se folosește un exces stoichiometric dintr-unul din reactanți cu scopul de a completa reacția unui reactant limitant, pentru utilizarea optimă a acestuia ;

2) Atunci cînd reacția este efectuată într-un diluant inert în acest caz diluantul este recirculat după separarea și scoaterea din sistem a produselor de reacție ;

3) Atunci cînd conversia reactanților în produse este limitată de restricții termodinamice (echilibru) sau cinetice (de exemplu, viteza de reacție devine mult prea mică pe măsura creșterii cantității de produse) ;

4) Atunci cînd există reacții secundare, care implică produse. De exemplu, la clorurarea hidrocarburilor aromatice se obține mai întîi derivatul monoclorurat, apoi cel diclorurat, triclorurat ș.a.m.d. Pentru a evita această succesiune de reacții se lucrează cu exces de hidrocarbură, iar clorurarea se oprește atunci cînd în reactor s-a acumulat o cantitate optimă de monoderivat. Hidrocarbura și clorul, dacă este cazul, se recirculă.

În cazul în care în materia recirculantă se acumulează impurități, ca urmare a reacțiilor secundare, o parte din recirculare trebuie purjată pentru a menține un nivel tolerabil de impurități sau materiale inerte în sistem.

4.4.1.2. Randamentul în sisteme cu mai multe stadii și recirculare

S-a ales pentru exemplificare un sistem cu trei stadii principale, același ca și la tratarea anterioară :

— stadiul 1 — preparare materii prime ;

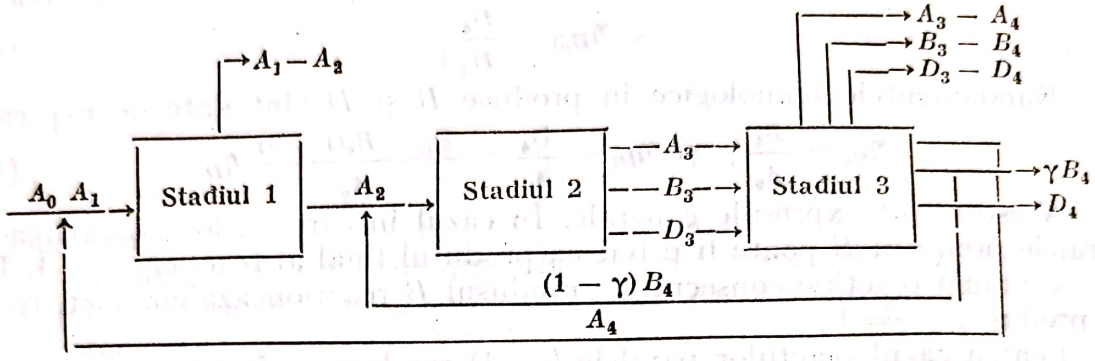
Scanned with OKEN Scanner

— stadiul 2 — transformare chimică ;
— stadiul 3 — separare produse de reacție

Pentru stadiul 2 se consideră că au loc reacțiile paralele și consecutive de mai jos :

$$\begin{matrix} A \rightarrow B \\ A \rightarrow D \end{matrix} \qquad A \rightarrow B \rightarrow D$$

Schema fluxurilor de materiale pentru un astfel de proces este următoarea :



În această schemă :

A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 reprezintă cantitatea de substanță A, exprimată în moli (în sistem continuu în moli pe unitatea de timp) ;

B_3, B_4 — cantitatea de produs B, exprimată în moli sau moli pe unitatea de timp ;

D_3, D_4 — cantitatea de produs D, în moli sau moli pe unitatea de timp.

γ — fracțiunea de produse ce ies din sistem.

În ipoteza că coeficienții stoichiometrici au valoarea 1 se pot defini randamentele și conversiile pentru fiecare stadiu, în condițiile unui regim staționar astfel:

Randamentul în materie primă după stadiul de pregătire a materiei prime :

$$\eta_{A,1} = \frac{A_2}{A_1} = \frac{A_2}{A_0 + A_4} \tag{4.25}$$

Conversia materiei prime în agregatul de reacție este :

$$x = \frac{A_2 - A_3}{A_2} \tag{4.26}$$

Randamentul în produs B în stadiul transformării chimice :

$$\eta_{B,2} = \frac{B_3}{xA_2} \tag{4.27}$$

Randamentul în produs D în stadiul transformării chimice :

$$\eta_{D,2} = \frac{D_3 + B_4}{xA_2} \tag{4.28}$$

Scanned with OKEN Scanner

Randamentul în materie netransformată în stadiul de separare a masei de reacție:

$$\eta_{A,3} = \frac{A_4}{A_3} \tag{4.29}$$

Randamentul în produs B în stadiul de separare a masei de reacție:

$$\eta_{B,2} = \frac{B_4}{B_3} \tag{4.30}$$

Randamentul în produs D în stadiul de separare a masei de reacție:

$$\eta_{D,3} = \frac{D_4}{D_3} \tag{4.31}$$

Randamentele tehnologice în produse B și D sînt date de expresiile:

$$\eta_{B_t} = \frac{B_4}{A_0}\gamma \text{ și } \eta_{D_t} = \frac{D_4}{A_0} = \frac{D_3 + B_4(1-\gamma)}{A_0}\eta_{D,3} \tag{4.32}$$

Acestea sînt expresiile generale. În cazul în care au loc numai reacțiile paralele produsul B poate fi privit ca produsul final al reacției: $\gamma=1$. Dacă au loc numai reacțiile consecutive, produsul B reacționează complet, trecînd în produs D, $\gamma=0$

Pentru cazul reacțiilor paralele ($\gamma=1$) randamentele tehnologice în produse B și D sînt descrise de expresiile:

$$\eta_{B_t} = \frac{\eta_{A,1}\,\eta_{B,2}\,\eta_{B,3}}{1-\eta_{A,1}\,\eta_{A,3}\,(1-x)} \tag{4.33}$$

$$\eta_{D_t} = \frac{\eta_{A,1}\,\eta_{D,2}\,\eta_{D,3}}{1-\eta_{A,1}\,\eta_{A,3}\,(1-x)} \tag{4.34}$$

Pentru reacția consecutivă ($\gamma=0$) randamentele tehnologice vor fi:

$$\eta_{B_t} = 0 \text{ și } \eta_{D_t} = \frac{\eta_{A,1}\,\eta_{D,3}}{1-\eta_{A,1}\,\eta_{A,3}(1-x)}\,\eta_{D,2}\,\eta_{B,2}\,\eta_{B,3} \tag{4.35}$$

Relațiile (4.33—4.35) capătă forme mai simple dacă se consideră că în stadiile 1 și 3 nu apar pierderi, adică randamentele în aceste stadii sînt egale cu unitatea.

Rezolvarea sistemului de ecuații (4.25—4.31) permite să se stabilească, de asemenea, dependența dimensiunii fluxurilor de materiale de gradul de transformare în reactor:

$$A_1 = A_0 + A_4 = A_0\,\frac{1}{1-\eta_{A,1}\,\eta_{A,3}(1-x)} \tag{4.36}$$

$$A_2 = A_1\eta_{A,1} = A_0\,\frac{\eta_{A,1}}{1-\eta_{A,1}\,\eta_{A,3}(1-x)} \tag{4.37}$$

$$A_4 = A_0\,\frac{\eta_{A,1}\cdot\eta_{A,3}\,(1-x)}{1-\eta_{A,1}\cdot\eta_{A,3}(1-x)} \tag{4.38}$$

Naghiev [20] definește un coeficient de recirculare (K_R) ca raportul între cantitatea de materie primă care intră la prelucrare și cantitatea de materie primă proaspătă. Pentru sistemul considerat K_R are valoarea:

$$K_R = \frac{A_1}{A_0} \tag{4.39}$$

Scanned with OKEN Scanner

Sau, conform expresiei (4.31) :

$$K_R = \frac{1}{1 - \eta_{A,1}\eta_{A,3}(1-x)} \tag{4.40}$$

În cazul în care stadiile 1 și 3 nu sînt pierderi (adică randamentele în aceste stadii sînt egale cu 1) expresiile fluxurilor de materiale sînt mult mai simple :

$$A_1 = A_0 \frac{1}{x}$$

$$A_4 = A_0 \frac{1-x}{x} \tag{4.41}$$

$$K_R = \frac{A_1}{A_0} = \frac{1}{x}$$

Din analiza expresiilor (4.33—4.35) se evidențiază faptul că randamentul tehnologic al unui produs depinde de gradul de transformare al substanțelor inițiale și de mărimea pierderilor de materie primă și de produse în stadiile de prelucrare 1 și 3.

În cazul reacțiilor paralele de ordinul 1, randamentul produselor transformării chimice este determinat de raportul constantelor de viteză :

$$\eta_{B,2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \qquad \eta_{D,2} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \tag{4.42}$$

și nu depinde de gradul de transformare. S-a stabilit totuși, că în cazul considerat, cu recircularea materiei netransformate, randamentul în produsele B și D se modifică pe măsura modificării conversiei reactantului A, crescînd monoton cu creșterea conversiei.

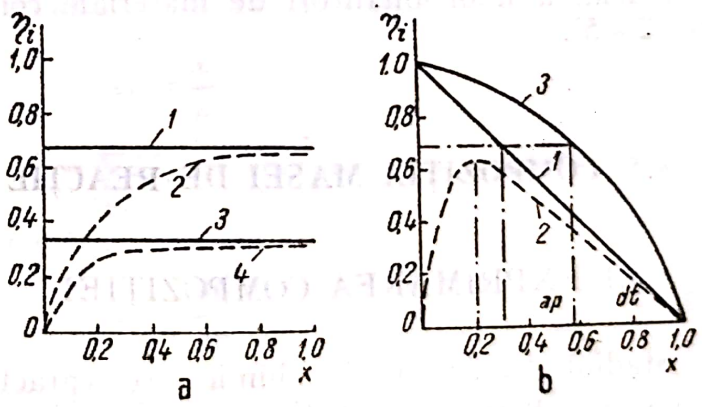


Fig. 4.1. Corelarea randamentului cu gradul de transformare :
a — randamentul în sisteme de reacții paralele ; *b* — randamentul în sisteme de reacție consecutive.

Randamentele în produse B și D, pentru cazul reacțiilor consecutive, depind de gradul de transformare al reactanților. Pentru determinarea fluxurilor de materiale din instalație este necesară cunoașterea dependenței $\eta_{i,2}(x)$. În absența unor ecuații care descriu această dependență se pot folosi datele găsite experimental. Aceste date se reprezintă sub formă de curbe (η funcție de x) care au aspect diferit de la caz la caz și depind, de asemenea, de tipul de reactor utilizat (fig. 4.1).

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, în figura 4.1, *a* este reprezentată variația randamentului în funcție de gradul de transformare pentru sistemul reacțiilor paralele $A \xrightarrow{k_1} D$ și $A \xrightarrow{k_2} B$ ale căror constante de viteză se află în raportul $k_2 : k_1 = 2$. Cele patru curbe din figură sînt:

$$1 - \eta_{B,2} = \frac{k_2}{k_1 + k_2}; \quad 2 - \eta_{Bt}; \quad 3 - \eta_{D,2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad 4 - \eta_{Dt}.$$

Figura 4.1, *b* redă variația randamentului cu gradul de transformare pentru reacția consecutivă $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$, constantele de viteză fiind în relația $k_2 : k_1 = 1$. Cele trei curbe din figură sînt:

1 — $\eta_{B,2}$ pentru reactorul cu amestecare perfectă;
2 — η_{Bt} pentru reactorul cu amestecare perfectă;
3 — $\eta_{B,2}$ pentru reactorul cu deplasare totală.

Randamentul stabilit experimental în produse B și D, rezultate din reacțiile paralele (dreptele 1 și 3, fig. 4.1, *a*) poate servi pentru calcularea funcției $\eta_{Bt}(x)$ și $\eta_{Dt}(x)$ în condițiile schemei tehnologice, la valori date ale mărimilor $\eta_{A,1}$, $\eta_{A,3}$ $\eta_{B,3}$, $\eta_{D,3}$. Curbele 2 și 4, calculate cu ecuația (4.33) indică creșterea monotonă a randamentului tehnologic în produse B și D, pe măsura creșterii gradului de transformare al materiei prime, adică pe măsura scăderii fluxului de materie primă netransformată și scăderii concomitente a pierderilor absolute în stadiile 1 și 3.

Bilanțul de materiale pentru sistemele cu recirculare este deosebit de complex și impune cunoașterea interdependenței matematice dintre elementele componente ale procesului, cu luarea în considerație a randamentelor tehnologice în produse intermediare și finite.

Calculul bilanțurilor de materiale în sisteme cu recirculare se poate realiza pe baza teoriei recirculației. Această teorie a fost explicată de L. Badea la modelarea unor bilanțuri de materiale complexe în sisteme cu recirculare [2—5].

4.5. COMPOZIȚIA MASEI DE REACȚIE

4.5.1 EXPRIMAREA COMPOZIȚIEI

Stadiul transformării chimice se caracterizează printr-o compoziție complexă a masei de reacție, alcătuită din reactanți, produse de reacție, impurități, materiale inerte etc.

Modificarea structurii amestecului de reacție este determinată de două cauze, una de natură internă, cealaltă de natură externă. Alimentarea cu reactanți și scoaterea produselor de reacție reprezintă cauza de natură externă. Variația de natură internă a compoziției este determinată de:

— transferul de masă de la un punct la altul al reactorului datorită difuziei;

Scanned with OKEN Scanner

— transferul de masă de la o fază la alta ;
— transformarea chimică ca atare.

La efectuarea calculelor bilanțului de materiale este necesară, cunoașterea compoziției chimice a sistemului și, implicit, a compoziției fazice a acestuia.

Exprimarea compoziției unui sistem chimic se face de obicei în termeni de concentrația speciilor chimice participante în sistem. La rîndul său, concentrația unei specii chimice poate fi exprimată în mai multe moduri, în funcție de baza de calcul aleasă și de starea de agregare a reactantului sau produsului.

4.5.2 EXPRIMAREA CONCENTRAȚIEI

Exprimarea concentrației unei specii chimice se face în termeni de:

1. *Concentrația molară.* Dacă în volumul V se găsește n_i moli substanță i concentrația molară a acesteia se determină cu formula

$$C_i = \frac{n_i}{V} \tag{4.43}$$

2. *Concentrația masică (densitatea).* Dacă masa substanței i în volumul V este egală cu M_i', atunci concentrația masică (densitatea) a substanței se determină cu relația :

$$\rho_i = \frac{M_i'}{V} \tag{4.44}$$

3. *Fracția molară.* Dacă numărul total de moli din sistem este egal cu $n = \sum_{i=1}^{i} n_i$ atunci fracția molară a substanței i este :

$$x_i = \frac{n_i}{n} \tag{4.45}$$

4. *Fracția masică.* Dacă $M' = \sum_{i=1}^{i} M_i'$ este masa totală a sistemului atunci fracția masică a substanței i este :

$$g_i = \frac{M_i'}{M'} \tag{4.46}$$

Există, de asemenea, două moduri de exprimare a concentrației totale și anume :

— concentrația molară totală : $C = \sum_{i=1} C_i = n/V$

— concentrația masică totală (sau densitatea) : $\rho = \sum_{i=1}^{i} i = M'/V.$

Relația între posibilitățile de exprimare a concentrației este dată în tabelul 4.2

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.2

Modalităţi de exprimare a concentraţiei

Concentraţia	C_i, moli/unitate de volum	x_i, adimensional	C, moli/unitate de volum	ρ_i, unităţi de masă/unitate de volum	g_i, adimensional	ρ, unităţi de masă/unitate de volum
C_i	n_i/V	$C' \cdot x_i$	$C \cdot x_i$	ρ_i/M_i	$\rho g_i/M_i$	$\rho g_i/M_i$
x_i	C_i/C	n_i/n	C_i/C	$\frac{\rho_i}{M_i}\sum_{i=1}^{i}\left(\frac{\rho_i}{M_i}\right)$	—	—
C	$\sum_{i=1}^{i} C_i$	—	n/V	$\sum_{i=1}^{i}(\rho_i/M_i)$	$\rho\sum_{i=1}^{i}(g_i/M_i)$	$\rho\sum_{i=1}^{i}(g_i/M_i)$
ρ_i	$M_i \cdot C_i$	$M_i \cdot C \cdot x_i$	$M_i \cdot x_i \cdot C$	M_i'/V	ρg_i	ρg_i
g_i	$M_iC_i \Big/ \sum_{i=1}^{i} M_iC_i$	$M_ix_i \Big/ \sum_{i=1}^{i} M_ix_i$	—	ρ_i/ρ	M_i'/M'	ρ_i/ρ
ρ	$\sum_{i=1}^{i} M_iC_i$	$C\sum_{i=1}^{i} M_ix_i$	$C\sum_{i=1}^{i} M_ix_i$	$\sum_{i=1}^{i}\rho_i$	—	M'/V

Scanned with OKEN Scanner

4.5.3 EXPRIMAREA CONCENTRAȚIEI AMESTECURILOR DE GAZE

Introducerea în calcule a cantităților de gaze reprezintă o problemă foarte importantă. Pentru aducerea în condiții standard a unităților de volum și de masă este necesară cunoașterea legilor gazelor și anume:

Legea lui Avogadro. În condiții identice de presiune, volum și temperatură gazele conțin un număr egal de molecule.

Aceasta permite substituirea, pentru gazele ideale, a fracțiilor de volum sau presiunilor parțiale cu fracții molare.

$$pV = nRT$$

$$p_1V_1 = nRT_1$$

$$p_2V_2 = nRT_2 \qquad (4.47)$$

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$$

Legea lui Dalton. Într-un amestec de gaze presiunea parțială a oricărui component gazos poate fi definită ca presiunea pe care acesta ar exercita-o dacă s-ar afla singur, în același volum și la aceeași temperatură ca amestecul inițial.

Presiunea totală a amestecului de gaze ideale este egală cu suma presiunilor parțiale ale componentelor, adică:

$$P = p_A + p_B + p_C + \ldots p_i \qquad (4.48)$$

Sau, cu alte cuvinte, presiunea parțială a unui component într-un amestec de gaze este egală cu presiunea totală a amestecului înmulțită cu fracția molară a acestuia.

Legea lui Amagat — Volumul total al unui amestec de gaze este egal cu suma valorilor pe care le-ar ocupa componentele sale, la aceeași temperatură și presiune ca amestecul inițial:

$$V = V_A + V_B + V_C + \ldots V_i \qquad (4.49)$$

Pentru gazele ideale o modalitate convenabilă de exprimare a concentrației este prin intermediul presiunilor parțiale ale componenților. În acest scop se folosesc legile enunțate anterior:

$$p_iV = n_iRT \qquad (4.50)$$

$$p_i = C_iRT$$

De unde, $C_i = x_iP/RT$.

În cazul gazelor neideale, ecuația se modifică introducîndu-se un coeficient de compresibilitate, Z_i.

$$p_i = C_iZ_iRT \qquad (4.51)$$

$$C_i = x_iP/ZRT$$

Valorile coeficientului Z_i pot fi găsite în tabele sau nomograme.

Scanned with OKEN Scanner

4.6. ALCĂTUIREA BILANȚULUI DE MATERIALE PENTRU PROCESELE FUNDAMENTALE DIN INDUSTRIA DE SINTEZĂ ORGANICĂ

4.6.1 CLASIFICAREA BILANȚURILOR DE MATERIALE

Bilanțul de materiale poate fi un bilanț general, care se efectuează pentru toată linia tehnologică, sau un bilanț parțial, care se efectuează numai pentru o fază de fabricație, un aparat sau un element de aparat, pentru un anume reactant sau produs de reacție.

După particularitățile lor, bilanțurile de materiale se diferențiază în următoarele grupe:

1. Bilanțuri de materiale cu un component neschimbat (de exemplu, evaporarea unei soluții în care rămîne componentul solid).
2. Bilanțuri de materiale la amestecarea soluțiilor.
3. Bilanțuri de materiale pe elemente (pentru procesele de combustie).
4. Bilanțul reactantului limitant, adică a reactantului celui mai scump, mai valoros, care nu se ia în exces.
5. Bilanț simplu, cu toate greutățile componentelor cunoscute, în care bilanțul se efectuează pentru verificarea datelor (bilanțuri de extracție, în care proporțiile componentelor sînt determinate experimental.
6. Bilanț cu acumulare de materiale inerte (în procesele în care în reacție se introduc, odată cu reactanți și materiale inerte, ce se pot acumula în sistem și trebuie eliminate periodic).
7. Bilanț de materiale pentru operare în contracurent (pentru procese de extracție).
8. Bilanț de materiale cu recirculare (în special pentru cazurile în care este mai economic să se lucreze cu conversie mică).
9. Bilanț de materiale complet, care include cîteva tipuri din cele menționate la punctele 1—8.

4.6.2 ALEGEREA UNITĂȚII DE CALCUL

Prima treaptă în rezolvarea unei probleme este alegerea unei baze de calcul adecvate.

Aceasta facilitează calculele, permite evitarea erorilor și dă posibilitatea verificării și comparării rezultatelor obținute.

Alegerea unității de calcul are aspecte diferite de la caz la caz. Astfel, dacă nu este cunoscută compoziția chimică a alimentării (de exemplu cărbune în procesele de piroliză) baza de calcul va fi unitatea de masă sau, dacă densitatea este cunoscută, unitatea de volum. În nici un caz nu se poate folosi ca unitate de măsură molul deoarece nu este cunoscută valoarea exactă a greutății moleculare.

Pentru sistemele cu reacție chimică este, de obicei, convenabil să se aleagă ca unitate *molul* dintr-un component, de obicei reactantul limitant, deoarece moleculele reacționează între ele conform legii proporțiilor multiple.

Scanned with OKEN Scanner

Alegerea unității de calcul este o problemă dificilă și nu se poate face o generalizare. Se pot da, totuși, cîteva indicații :

1. Se folosește ca bază de calcul fluxul de materiale pentru care există cele mai multe informații. Dacă, de exemplu, este cunoscută compoziția produselor și nu compoziția reactanților de alimentare, este mai ușor să se aleagă ca unitate de calcul unitatea de masă sau de volum a produselor și să se efectueze calculele în sens invers.

2. Pentru sistemele lichide și solide este întotdeauna adecvată o bază molară de calcul.

3. Pentru sistemele continui se folosește cu preponderență unitatea de masă raportată la unitatea de timp.

4. Pentru gaze, în cazul în care sînt precizate condițiile de lucru, se folosește unitatea de volum.

Alegerea unității de calcul adecvate este, totuși, o problemă de experiență. Alegerea unei baze de calcul nepotrivite poate complica mult calculele tehnologice, dar nu conduce, în esență, la rezultate eronate.

4.6.3 ALCĂTUIREA BILANȚULUI DE MATERIALE ÎN SISTEME FĂRĂ REACȚIE CHIMICĂ. AMESTECAREA SOLUȚIILOR

În practica industrială prepararea soluțiilor de anumite concentrații, impuse de tehnologie, din componente accesibile numai în anumite concentrații, reprezintă o problemă curentă. Soluțiile necesare se pot obține prin amestecarea a două sau mai multe componente, cel mai frecvent amestecuri binare sau ternare.

4.6.3.1. Amestecuri de două componente

Un exemplu clasic de amestecare a două componente de concentrații diferite îl constituie prepararea soluțiilor de acizi în vederea obținerii agenților de sulfonare. În practică, amestecarea acizilor se realizează în mai multe variante și anume :

a) amestecarea acizilor de diferite concentrații ;

b) diluarea acizilor cu apă ;

c) amestecarea acizilor cu oleum pentru regenerarea acidului epuizat sau pentru diluarea oleum-ului.

Metodele de alcătuire a bilanțului de materiale pentru aceste amestecuri pot fi metode analitice sau metode grafice.

Metoda analitică. a) *amestecarea acizilor de concentrații diferite*

Acidul sulfuric tehnic necesar preparării agenților de sulfonare este accesibil într-o gamă restrînsă de concentrații și anume :

— acid sulfuric (93—94% H_2SO_4) ;
— monohidrat (98—100% H_2SO_4) ;
— oleum (20% sau 65% SO_3 liber).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru obținerea unei anumite cantități de acid sulfuric, de concentrația impusă de tehnologie, este necesară amestecarea a două calități de acid, de concentrații cunoscute, în cantități ce se determină prin intermediul bilanțului de materiale. Pentru acest caz ecuațiile bilanțului de materiale au forma :

$$G_1C_1 + G_2C_2 = GC \tag{4.52}$$

$$G_1 + G_2 = G \tag{4.53}$$

în care : G este cantitatea de acid sulfuric obținut prin amestecare, kg ;
G_1 — cantitatea de acid sulfuric mai concentrat, kg ;
G_2 — cantitatea de acid sulfuric mai diluat, kg ;
C — concentrația acidului sulfuric obținut prin amestecare, $\%H_2SO_4$;
C_1 — concentrația acidului sulfuric mai concentrat, $\%H_2SO_4$;
C_2 — concentrația acidului sulfuric mai diluat, $\%\ H_2SO_4$.

Rezolvarea simultană a ecuațiilor (4.52—4.53) permite să se calculeze cantitățile G_1 și G_2 necesare pentru obținerea cantității G :

$$G_1 = G\frac{C - C_2}{C_1 - C_2} \tag{4.54}$$

$$G_2 = G\frac{C - C_1}{C_2 - C_1} = G - G_1 \tag{4.55}$$

b) *diluarea acizilor cu apă*

Pentru acest caz sînt valabile ecuațiile (4.52—4.53), în care $C_2 = O$, deoarece cel de-al doilea component este apa. Deci,

$$G_1C_1 = GC \tag{4.56}$$

$$G_1 + G_2 = G \tag{4.57}$$

de unde :

$$G_1 = G\frac{C}{C_1} \tag{4.58}$$

$$G_2 = G\frac{C_2 - C}{C_1} \tag{4.59}$$

în care G_2 reprezintă cantitatea de apă necesară amestecării.

c) *amestecarea oleum-ului cu acid sulfuric*

Prepararea unui oleum de concentrație mai mică

În acest caz concentrațiile acizilor se exprimă în procente SO_3 liber ;
C reprezintă concentrația oleum-ului obținut prin amestecare, [$\%$ SO_3 liber] ;
C_1 — concentrația oleum-ului supus diluării [$\%$ SO_3 liber] ;
C_2' — concentrația acidului sulfuric [$\%$ SO_3 liber] ;
C_2 — concentrația acidului sulfuric [$\%$ H_2SO_4].

Cu aceste notații sînt valabile relațiile (4.52—4.55) în care C_2 este înlocuit cu C_2', pe baza următorului raționament. Concentrația acidului sulfuric diluat, este mai mică decît concentrația monohidratului (O $\%$ SO_3 liber) cu atîtea procente în SO_3 liber cu cît se mărește greutatea acidului diluat, sa-

turat cu SO_3, pînă la concentrația monohidratului. Știind că fiecare 18 părți în greutate de apă necesită 80 părți în greutate SO_3, la saturarea acidului diluat cu SO_3 (pînă la concentrația monohidratului) greutatea lui crește cu $\frac{80}{18}(100 - C_2)$ %, sau 4,44 $(100 - C_2)$ %.

Ca urmare, C_2' este dat de relația :

$$C_2' = 0 - 4{,}44\ (100 - C_2) = 4{,}44(C_2 - 100) \tag{4.60}$$

Înlocuind această expresie în ecuațiile (4.54—4.55) se obțin relațiile pentru determinarea cantității de oleum concentrat, G_1 (în kg) și de acid sulfuric, G_2, (în kg), necesare pentru prepararea a G kg oleum de concentrație impusă (C%) :

$$G_1 = G\frac{C - 4{,}44(C_2 - 100)}{C_1 - 4{,}44(C_2 - 100)} \tag{4.61}$$

$$G_2 = G\frac{C - C_1}{4{,}44(C_2 - 100) - C_1} = G - G_1 \tag{4.62}$$

Prepararea unui acid sulfuric mai concentrat

În acest caz rămîn valabile relațiile (4.52—4.55) cu condiția exprimării concentrației oleum-ului în procente H_2SO_4, adică C_1' % H_2SO_4. Trecerea la această exprimare a concentrației se face pe baza următorului raționament :

În procesul de hidratare a SO_3 liber pînă la formarea acidului sulfuric monohidrat greutatea amestecului crește cu $C_1\frac{18}{80}$ % sau cu 0,225 C_1 %. Ca urmare, concentrația oleum-ului exprimată în % H_2SO_4 este

$$C_1' = 100 + 0{,}225\ C_1 \tag{4.63}$$

Din relațiile (4.54—4.55 și 4.63), se obțin relațiile pentru calcularea cantităților de oleum, G_1 (în kg) și de acid sulfuric, G_2 (în kg) necesare pentru obținerea a G kg acid sulfuric mai concentrat, cu un conținut de C % H_2SO_4 :

$$G_1 = G\frac{C - C_2}{100 + 0{,}225\ C_1 - C_2} \tag{4.64}$$

$$G_2 = G\frac{C - 100 - 0{,}225\ C_1}{C_2 - 100 - 0{,}225\ C_1} = G - G_1 \tag{4.65}$$

Metode grafice. *Regula dreptunghiului.* Aplicarea regulei dreptunghiului problemelor de amestecare a doi acizi oferă avantajul simplificării calculelor.

Această regulă se aplică astfel :

Pe latura mică a unui dreptunghi, în partea stîngă, se trec valorile concentrațiilor celor două soluții ce trebuie amestecate, iar la intersecția diagonalelor se trece concentrația soluției ce trebuie obținută. După scăderea valorilor pe diagonală se obține numărul de părți din cele două soluții care trebuie amestecate pentru a obține soluția de concentrație impusă.

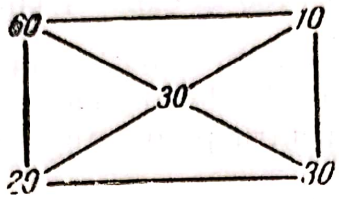
Scanned with OKEN Scanner

Exemplu

Ce cantități de acid sulfuric de concentrații 60 și respectiv 20% sînt necesare pentru obținerea a 200 kg acid sulfuric de concentrație 30% ?

Rezolvare

Proporțiile în care se amestecă cei doi acizi se determină prin aplicarea regulii dreptunghiului :



Deci, pentru obținerea a 40 părți amestec sînt necesare 10 părți acid de concentrație 60% și 30 părți acid de concentrație 20%.

Pentru a obține 200 kg amestec sînt necesare următoarele cantități, G_1 și G_2 :

$$G_1 = 200\,\frac{10}{40} = 50 \text{ kg}; \qquad G_2 = 200\,\frac{30}{40} = 150 \text{ kg}$$

Regula liniei drepte

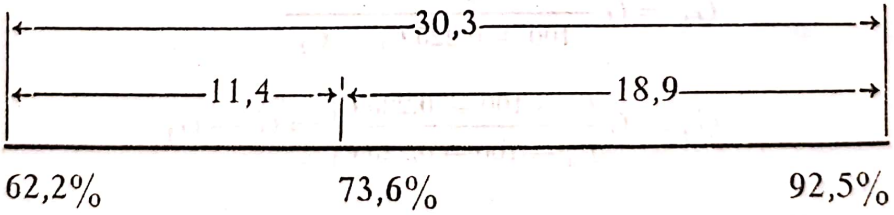
Această regulă constă din următoarele :

La capetele unui segment de dreaptă se notează conținutul procentual al celor doi acizi, inițiali, iar pe dreaptă conținutul procentul al acidului final. Prin scăderea valorii concentrației mai mici din valoarea concentrației mai mari se obține lungimea totală a dreptei. Prin scăderea concentrațiilor de pe dreaptă se obțin lungimile celor două segmente. Împărțind lungimea fiecărui segment la lungimea totală a dreptei se obține cantitatea, în greutate, de acizi inițiali pentru o parte în greutate de acid care se prepară.

Exemplu

În ce proporție trebuie să se amestece acid sulfuric de concentrație 62,2% și acid de concentrație 92,5% pentru a se obține acid cu un conținut de 73,6% H_2SO_4 ?

Rezolvare



Conform notațiilor de pe dreaptă, pentru o parte în greutate acid preparat sînt necesare :

$\frac{11,4}{30,3} = 0,376$ părți în greutate acid de concentrație 92,5%

și

$\frac{18,9}{30,3} = 0,624$ părți în greutate acid de concentrație 62,2%.

Scanned with OKEN Scanner

4.6.3.2. Amestecuri de trei componente

Prepararea amestecului sulfonitric necesar proceselor de nitrare a compușilor organici constituie un exemplu tipic de amestec ternar. Calculele tehnologice se complică datorită necesității de regenerare a acidului epuizat, prin amestecarea sa cu acizi concentrați în proporțiile necesare obținerii unui amestec sulfonitric de compoziția impusă de tehnologie. De exemplu, acidul epuizat (care conține acid sulfuric și apă) poate fi regenerat prin amestecarea sa cu :

— oleum și acid azotic concentrat sau
— oleum și melanj (care conține acid azotic, acid sulfuric și apă în cantități cunoscute).

Calculele de bilanț se pot efectua prin metode analitice sau grafice, metoda grafică fiind mai puțin exactă decît metoda analitică.

Pentru cazul general, de preparare a amestecului sulfonitric din trei componente, fiecare conținînd acid azotic, acid sulfuric și apă în anumite proporții, calculele bilanțului de materiale au drept scop determinarea cantităților celor trei componente necesare obținerii unei cantități date de amestec sulfonitric de compoziție prestabilită.

Pentru calculul bilanțului de materiale vor fi introduse următoarele notații :

C_{11} — concentrația acidului azotic în componentul 1, % ;
C_{12} — concentrația acidului azotic în componentul 2, % ;
C_{13} — concentrația acidului azotic în componentul 3, % ;
C_{21} — concentrația acidului sulfuric în componentul 1, % ;
C_{22} — concentrația acidului sulfuric în componentul 2, % ;
C_{23} — concentrația acidului sulfuric în componentul 3, % ;
C_{31} — concentrația apei în componentul 1, % ;
C_{32} — concentrația apei în componentul 2, % ;
C_{33} — concentrația apei în componentul 3, % ;
C_1 — concentrația acidului azotic în amestecul nitrant obținut, % ;
C_2 — concentrația acidului sulfuric în amestecul nitrant, % ;
C_3 — concentrația apei în amestecul nitrant obținut, % ;
G — cantitatea de amestec nitrant obținut, kg ;
G_1 — cantitatea de component 1 necesară la amestecare, kg ;
G_2 — cantitatea de component 2 necesară la amestecare, kg ;
G_3 — cantitatea de component 3 necesară la amestecare, kg ;

Bilanțul de materiale general al sistemului se exprimă prin ecuația :

$$G_1+G_2+G_3=G \tag{4.66}$$

iar bilanțul de materiale al fiecărei specii chimice are forma :

— acid azotic

$$GC_1=G_1C_{11}+G_2C_{12}+G_3C_{13} \tag{4.67}$$

— acidul sulfuric

$$GC_2=G_1C_{21}+G_2C_{22}+G_3C_{23} \tag{4.68}$$

— apă

$$GC_3=G_1C_{31}+G_2C_{32}+G_3C_{33} \tag{4.69}$$

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvarea sistemului de ecuații (4.66—4.68) permite determinarea cantităților G_1, G_2 și G_3:

$$G_1 = G\frac{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ C_1 & C_{12} & C_{13} \\ C_2 & C_{22} & C_{23} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \end{vmatrix}} \tag{4.70}$$

Sau:

$$G_1 = G\frac{(C_{13} - C_1)(C_{23} - C_{22}) - (C_{13} - C_{12})(C_{23} - C_2)}{(C_{11} - C_{12})(C_{21} - C_{23}) - (C_{11} - C_{13})(C_{21} - C_{22})} \tag{4.71}$$

$$G_2 = G\frac{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ C_{11} & C_1 & C_{13} \\ C_{21} & C_2 & C_{23} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \end{vmatrix}} \tag{4.72}$$

Sau:

$$G_2 = G\frac{(C_{13} - C_1)(C_{21} - C_{23}) - (C_{11} - C_{13})(C_{23} - C_2)}{(C_{11} - C_{12})(C_{21} - C_{23}) - (C_{11} - C_{13})(C_{21} - C_{22})} \tag{4.73}$$

$$G_3 = G\frac{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ C_{11} & C_{12} & C_1 \\ C_{21} & C_{22} & C_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \end{vmatrix}} \tag{4.74}$$

Sau:

$$G_3 = G\frac{(C_{11} - C_1)(C_{22} - C_{21}) - (C_{12} - C_{11})(C_{21} - C_2)}{(C_{11} - C_{12})(C_{21} - C_{23}) - (C_{11} - C_{13})(C_{21} - C_{22})} \tag{4.75}$$

Aceste relații sînt valabile pentru toate cazurile de preparare a amestecurilor nitrante din trei componente, care conțin fiecare acid azotic, acid sulfuric și apă în proporții ce pot varia de la 0 la 100%. Dacă unul din componente este oleum, concentrația sa, exprimată de obicei în % SO_3 liber, se transformă în % H_2SO_4.

Scanned with OKEN Scanner

4.6.4 ALCĂTUIREA BILANȚULUI DE MATERIALE ÎN SISTEME CU REACȚIE CHIMICĂ

Efectuarea bilanțului de materiale în sisteme cu reacție chimică se realizează pe baza legii conservării masei, în condițiile cunoașterii următoarelor elemente :

— reacțiile care au loc în sistem și ecuațiile chimice corespunzătoare ;
— rapoartele molare optime ale reactanților ;
— randamentele tehnologice în diferite faze de fabricație ;
— caracteristicile materiilor prime și auxiliare.

Pe baza calculelor de bilanț se stabilește necesarul de materii prime și auxiliare pentru o producție dată și consumurile specifice.

Fie reacția chimică de forma :

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

în care a, b, c, d, reprezintă coeficienții stoichiometrici.

Se calculează necesarul de reactanți A și B pentru obținerea a G_C kg produs util, C, precum și cantitatea de produs D :

$$G_A = G_C \frac{aM_A}{cM_C} \tag{4.76}$$

$$G_B = G_C \frac{bM_B}{cM_C} \tag{4.77}$$

$$G_D = G_C \frac{dM_D}{cM_C} \tag{4.78}$$

în care : G_A, G_B, G_C, G_D reprezintă cantitățile de specii chimice A, B, C, D, kg ;
M_A, M_B, M_C, M_D — masele molare ale acestora.

Pe parcursul conducerii procesului tehnologic cantitatea de produse obținute practic se îndepărtează de cantitatea calculată teoretic, într-o măsură mai mare sau mai mică. Aceasta se explică fie prin formarea unor produse secundare, fie prin pierderi mecanice, de unde apare necesitatea introducerii în calcule a randamentului tehnologic.

Dacă procesul se compune din mai multe stadii chimice și fizice (separare, cristalizare, filtrare, spălare, distilare etc.) este obligatorie considerarea randamentului global definit astfel :

$$\eta_{gl} = \Pi \eta_i \tag{4.79}$$

în care η_i reprezintă randamentul stadiului i.

În acest caz necesarul de reactant se calculează împărțind cantitatea obținută din calculele teoretice (relațiile 4.71—4,72) la valoarea randamentului global :

$$G_A = G_C \frac{aM_A}{cM_C \eta_{gl}} \tag{4.80}$$

Calculele bilanțurilor de materiale pentru fiecare stadiu se efectuează ținînd seama de randamentul în acest stadiu.

Scanned with OKEN Scanner

Trecerea de la necesarul de materie primă pură, G_i, la necesarul de materie primă tehnică, $G_{i\ teh.}$, de concentrație C_i, se realizează prin intermediul relației:

$$G_{i\ teh} = G_i \frac{100}{C_i} \tag{4.81}$$

Dacă apare necesitatea folosirii unui reactant în exces, de exemplu reactantul B, în scopul măririi conversiei reactantului limitant, cantitatea de B nereacționată este:

$$G'_B = G_{BO} - G_C \frac{bM_B}{cM_C} \tag{4.82}$$

în care: G'_B este cantitatea de reactant B rămasă nereacționată, kg;
G_{BO} — cantitatea de reactant B în amestecul de alimentare, kg.

După efectuarea calculelor de bilanț pentru fiecare stadiu al procesului datele inițiale și cele finale, obținute prin considerarea randamentelor respective, se centralizează în tabele care reflectă compoziția amestecului de alimentare în stadiul dat și compoziția finală a masei de reacție. Conform legii conservării masei cantitatea de materiale intrată în sistem trebuie să fie egală cu cantitatea de materiale ieșită din sistem.

Dacă reacția chimică de mai sus, al cărei randament este η_1, reprezintă primul stadiu al unui proces chimic centralizarea datelor se va face conform tabelelor 4.3. și 4.4.

Tabelul 4.3

Materiale intrate

Denumirea materiei prime	Concentrația, %	Cantitatea de substanță 100%, kg	Cantitatea de materie primă tehnică, kg	Densitatea, kg/m³	Volumul, m³
A	C_A	G_A	$G_{A\ teh}$	ρ_A	V_A
B	C_B	G_B	$G_{B\ teh}$	ρ_B	V_B
Total		G	G_{teh}		V

Tabelul 4.4

Materiale ieșite

Denumirea produsului	Cantitatea, kg	Densitatea, kg/m³	Volumul, m³
C	G_C	C	V_C
D	G_D	D	V_D
A — nereacționat	$G'_A = G_A\left(1 - \frac{\eta_1}{100}\right)$	A	V'_A
B — nereacționat	G'_B	B	V'_B
Impurități din A tehnic	$G_{A\ teh}\left(1 - \frac{C_A}{100}\right)$	—	$V_{imp.\ A}$
Impurități din B tehnic	$G_{B\ teh}\left(1 - \frac{C_B}{100}\right)$	—	$V_{imp.\ B}$
Total	$G_{ieșire}$		$V_{ieșire}$

Scanned with OKEN Scanner

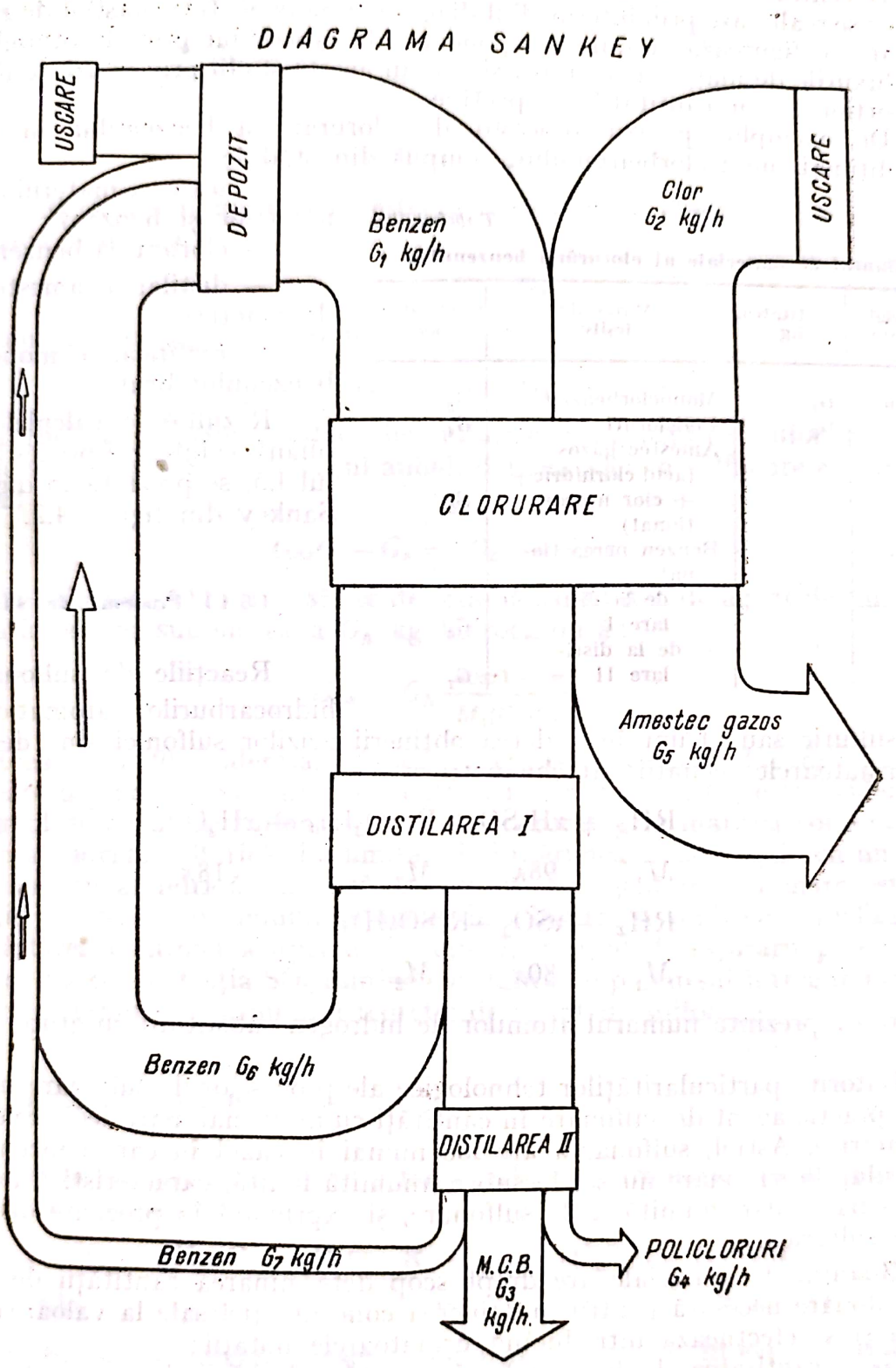


Fig. 4.2. Diagrama Sankey pentru clorurarea benzenului

Scanned with OKEN Scanner

O centralizare curentă a datelor de bilanț pe totalitatea stadiilor unui proces se realizează prin intermediul diagramei Sankey. Într-o astfel de reprezentare se figurează stadiile componente ale procesului prin dreptunghiuri, iar fluxurile de materiale ce intră și ies din aceste stadii prin benzi de lățime proporțională cu cantitățile respective.

De exemplu, pentru procesul de clorurare a benzenului în vederea obținerii monoclorbenzenului, compus din stadiile:

— uscarea materiilor prime (clor și benzen);

— clorurarea benzenului;

— distilarea amestecului de reacție;

— rectificarea monoclorbenzenului brut.

Tabelul 4.5

Bilanțul de materiale al clorurării benzenului

Materiale intrate	Cantitatea, kg	Materiale ieșite	Cantitatea, kg
Benzen	G_1	Monoclorbenzen	G_3
Clor	G_2	Policloruri	G_4
		Amestec gazos (acid clorhidric + + clor nereacționat)	G_5
		Benzen nereacționat	
		— de la distilare I	G_6
		— de la distilare II	G_7

Rezultatele calculelor de bilanț pe întregul proces (tabelul 4.5) se prezintă în digrama Sankey din figura 4.2.

4.6.4.1. Procesul de sulfonare

Reacțiile de sulfonare a hidrocarburilor aromatice cu acizilor sulfonici sînt descrise acid sulfuric sau oleum în vederea obținerii de următoarele ecuații stoichiometrice:

$$\underset{M_1}{RH_x} + x\underset{98x}{H_2SO_4} \rightarrow \underset{M_2}{R(SO_3H)_x} + x\underset{18x}{H_2O} \qquad (4.83)$$

$$\underset{M_1}{RH_x} + x\underset{80x}{SO_3} \rightarrow \underset{M_2}{R(SO_3H)_x} \qquad (4.84)$$

în care x reprezintă numărul atomilor de hidrogen substituiți cu grupe sulfonice.

Datorită particularităților tehnologice ale proceselor de sulfonare se consumă practic agent de sulfonare în cantități cu mult mai mari decît cele stoichiometrice. Astfel, sulfonarea are loc numai în cazul în care concentrația agentului de sulfonare nu scade sub o anumită limită, caracteristică fiecărui proces particular, numită π de sulfonare, și exprimată în procente de anhidridă sulfurică.

Bilanțul de materiale are drept scop determinarea cantității de agent de sulfonare necesară pentru menținerea concentrației sale la valoarea prescrisă și se efectuează introducînd următoarele notații:

G_h — cantitatea de hidrocarbură supusă sulfonării, kg;

G_{as} — cantitatea de agent de sulfonare introdusă în proces, kg;

G'_{as} — cantitatea de agent de sulfonare rămasă după reacție, kg;

Scanned with OKEN Scanner

G_s — cantitatea de anhidridă sulfurică consumată, kg ;
G'_s — cantitatea de anhidridă sulfurică nereacționată, kg ;
C — conținutul de anhidridă sulfurică în agentul de sulfonare, %.
Conform ecuației (4.84) consumul de anhidridă sulfurică este :

$$G_s = G_h \frac{80x}{M_1} \tag{4.85}$$

La sfîrșitul sulfonării în amestecul de reacție se găsește o cantitate de anhidridă sulfurică

$$G'_a = G_{as}C - G_s \tag{4.86}$$

și o cantitate de agent de sulfonare

$$G'_{as} = G_{as} - G_s \tag{4.87}$$

Întrucît concentrația anhidridei sulfurice în agentul de sulfonare rămas trebuie să fie egală cu π, bilanțul anhidridei sulfurice la sulfonare este dat de relația :

$$G_{as}C - G_s = (G_{as} - G_s)\pi \tag{4.88}$$

Din relațiile (4.85) și (4.88) se determină cantitatea de agent de sulfonare necesară pentru sulfonarea a G_h kg hidrocarbură :

$$G_{as} = G_h \frac{80x(1-\pi)}{M_1(C-\pi)} \tag{4.89}$$

Ecuația (4.89) evidențiază faptul că creșterea consumului de agent de sulfonare depinde de valoarea concentrației sale inițiale, C ; este evident că, consumul de agent de sulfonare poate fi micșorat prin mărirea concentrației sale în anhidridă sulfurică. La limită, cînd mărimea C este egală cu unitatea (sulfonare cu anhidridă sulfurică) consumul de agent de sulfonare este cel teoretic. Scăderea consumului de agent de sulfonare se mai poate realiza prin îndepărtarea continuă a apei de reacție în timpul desfășurării procesului ; în acest caz concentrația SO_3 rămîne constantă pe parcursul întregului proces ceea ce corespunde consumului teoretic de agent de sulfonare.

4.6.4.2. Procesul de nitrare

Ecuația reacției de nitarare a hidrocarburilor aromatice cu amestec sulfonitric are forma :

$$\underset{M_1}{RH_x} + \underset{63x}{xHNO_3} + \underset{98y}{yH_2SO_4} + \underset{18z}{zH_2O} \rightarrow \underset{M_2}{R(NO_2)_x} + \underset{98y}{yH_2SO_4} + \underset{18(z+x)}{(z+x)H_2O} \tag{4.90}$$

În procesul de nitrare consumul de acid azotic este, în general, apropiat de cel teoretic, excesul luat variind între 1 și 10%.

Practica nitrării a demonstrat importanța menținerii concentrației acidului sulfuric în amestecul nitrant între anumite limite, ceea ce corespunde

Scanned with OKEN Scanner

unor rapoarte prestabilite între x, y și z determinate experimental pentru fiecare proces concret. De fapt, rapoartele coeficienților x și y pot fi schimbate arbitrar, între anumite limite, cu condiția menținerii raportului $y/x + z$ la o valoare corespunzătoare concentrației necesare a acidului sulfuric în acidul epuizat.

Raportul

$$\frac{98x}{18(x+z)}$$

numit „capacitate de deshidratare" determină concentrația acidului în acidul epuizat și reprezintă cel mai important parametru al procesului de nitrare pe baza căruia se determină rapoartele reactanților în proces.

Pentru efectuarea calculelor de bilanț se introduc notațiile:

G_h — cantitatea de hidrocarbură supusă nitrării, kg;

G — cantitatea de amestec nitrant necesară, kg;

C_1 — conținutul de acid azotic în amestecul nitrant, %;

C_2 — conținutul de acid sulfuric în amestecul nitrant, %;

C_3 — conținutul de apă în amestecul nitrant, %;

$C_2' = \frac{98y}{18(x+z)+98y}$ — concentrația acidului sulfuric în acidul epuizat, fracție masică;

e — excesul de acid azotic față de necesarul teoretic, %.

Conform ecuației chimice și notațiilor de mai sus, consumul real de acid azotic, G_{HNO_3} (kg), în procesul de nitrare este:

$$G_{HNO_3} = G_h \frac{63x}{M_1}(1 + 0{,}01\ e) \tag{4.91}$$

iar conținutul de acid azotic în amestecul nitrant este exprimat de relația:

$$G_{HNO_3} = G\frac{C_1}{100} \tag{4.92}$$

Evident,

$$G\frac{C_1}{100} = G_h \frac{63x}{M_1}(1 + 0{,}01\ e) \tag{4.93}$$

Deoarece conținutul de acid sulfuric în amestecul nitrant este:

$$G_{H_2SO_4} = G\frac{C_2}{100} \tag{4.94}$$

iar greutatea acidului epuizat (kg), format numai din apă și acid sulfuric, este dată de suma:

$$G\frac{100 - C_1}{100} + G_h \frac{18x}{M_1} \tag{4.95}$$

bilanțul acidului sulfuric se poate exprima prin egalitatea:

$$G\left(\frac{100 - C_1}{100} + G_h \frac{18x}{M_1}\right) \cdot C_2' = G\frac{C_2}{100} \tag{4.96}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau :

$$G\frac{C_2-(100-C_1)C_2'}{100}=G_h\frac{18x}{M_1}C_2' \tag{4.97}$$

Relațiile (4.93) și (4.97) conduc la :

$$\frac{C_1}{C_2-(100-C_1)C_2'}=\frac{63(1+0{,}01e)}{18C_2'}=\frac{3{,}5(1+0{,}01e)}{C_2'} \tag{4.98}$$

Rezolvarea ecuației (4.98) în raport cu C_2 conduce la :

$$C_2=\frac{1-3{,}5(1+0{,}01e)C_2'}{3{,}5(1+0{,}01e)}-C_1+100\ C_2' \tag{4.99}$$

sau :

$$C_2=kC_1+b \tag{4.100}$$

unde :

$$k=\frac{1-3{,}5(1+0{,}01e)C_2'}{3{,}5(1+0{,}01e)} \tag{4.101}$$

$$b=100\ C_2' \tag{4.102}$$

Relația (4.100) este cunoscută sub denumirea de ecuația de compoziție a amestecului nitrant. Se observă corelația liniară între concentrația acidului sulfuric și cea a acidului azotic în amestecul nitrant. În practica nitrării, pentru una și aceeași substanță, la valori e și C_2' impuse, compoziția amestecului nitrant poate varia între limite relativ largi, cu condiția menținerii relației de liniaritate între concentrațiile celor doi acizi.

BIBLIOGRAFIE

1. Aris, R. *Elementary Chemical reactor analysis*, Prentice-Hall, Inc, 1969.
2. Badea, L. Revista de chimie, **23** (10), 617, 1972.
3. Badea, L. Revista de chimie, **25** (3), 194, 1974.
4. Badea, L. Revista de chimie, **25** (6), 49, 1974.
5. Badea, L. Revista de chimie, **23** (3), 617, 1972.
6. Badea, L., Craiu, C. Revista de chimie, **26** (1), 45, 1975.
7. Batuner, L. M. *Proțesî i apparatî organiceskogo sinteza i biohimiceskoi tehnologii*, Izd. Khimia, Leningrad, 1966.
8. Benedek, L. *Naucinoe osnovnoe khimiceskoi tehnologii*, Izd. Khimia, Moskva 1970.
9. Calistru, C., Leonte, C. *Tehnologia substanțelor anorganice*, Ed. did. și pedag., București, 1972.
10. Cremer, H. W. *Chemical Engineering Practice*, vol. I, Butterworths Scientific publications, London, 1956.
11. Kuvșinskii, M. N., Soboleva, A. P. *Kursovoe proektirovanie po predmetu „Proțesî i apparatî khimiceskoi promîșlenosti"*, Izd. Vîșșaia școla, Moskva, 1968.
12. Hailov, V. S., Brandt, V. V. *Vvedenie v tehnologiiu osnovnogo organiceskogo sinteza*, Izd. Khimia, Leningrad, 1969.
13. Hailov, V. S., Brandt, V. V. Khim. prom., **4**, 249, 1968.

Scanned with OKEN Scanner

14. Henley, J. E., Rosen, M. E. *Material and Energy balance computations*, John Willey and Sons. Inc., New York-London-Sydney-Toronto, 1968.
15. Kramers, H., Westerterp, K. *Khimiceskie reaktori raset i upravlenie imi*, Izd. Khimia, Moskva, 1967.
16. Liddle, C. J. Brit. Chem. Eng., **15** (1), 65, 1970.
17. Liddle, C. J. Brit. Chem. Eng., **15** (3), 349, 1970.
18. Liddle, C. J. Brit. Chem. Eng., **13** (6), 813, 1968.
19. Michael, E. S., John D. Eliassen, Ind. Eng. Chem., Process Design and Develop., **11** (3), 383, 1972.
20. Nagiev, M. F. *The theory of Recycle Processes in Chemical Engineering*, Pergamon Press, Oxford, 1964.
21. Planovskii, A. N., Gurevici, D. A. *Apparatura promîslenosti organiceskih poluproduktov i krasitelei, Gosudarstvenoe neucinoe technicekoe izdatelistvo Khimicaskoi literaturi*, Moskva, 1961.
22. Reihsfeld, V. O., Erkova, L. N. *Oborudovanie proizvodstv osnovnogo organicescogo sinteza i sinteticeskih kauciukov*, Izd. Khimia, Moskva, 1965.
23. Wallas, M. S. *Reaction Kinetics for Chemical Engineering*, Mc Grow-Hill Book Company Inc, New York, Toronto, London, 1959.
24. * * * *Procese și aparate în industria chimică*, Ed. Tehnică, București, 1959.

5. BILANȚUL TERMIC

5.1. DEFINIȚIE. PROBLEME GENERALE

Bilanțul termic al unei instalații chimice are ca scop urmărirea fluxurilor termice, a consumurilor de căldură, determinarea randamentelor termice și dimensionarea aparatelor.

Bilanțul termic al reactoarelor chimice oferă informațiile necesare pentru determinarea suprafeței de schimb termic a aparatului, alegerea materialelor de construcție și de izolație adecvate ale acestuia, alegerea unui agent termic potrivit pentru condițiile de lucru existente și avantajos ca preț, într-o cantitate corespunzătoare procesului tehnologic.

Un bilanț termic riguros întocmit permite găsirea unor soluții optime pentru reducerea pierderilor de căldură în aparat și pe traseu.

Bilanțul termic al reactorului chimic — expresie a legii conservării energiei — poate fi enunțat astfel:

$$\Sigma Q_a = \Sigma Q_i - \Sigma Q_e \qquad (5.1)$$

unde: ΣQ_a — căldura acumulată în reactor;
ΣQ_i — căldura intrată în reactor;
ΣQ_e — căldura ieșită din reactor.

Relația (5.1) se mai poate scrie sub forma următoare:

Căldura acumulată în reactor	=	Căldura intrată cu materiile prime	—	Căldura ieșită cu produsele	—	Efectul termic al procesului	—	Căldura cedată în exteritor
A		*B*		*C*		*D*		*E*

Termenul *D* constituie o mărime esențială în calculul tehnologic și ridică probleme importante și complexe de calcul, care își pot găsi rezolvarea numai prin cunoașterea și aplicarea cu discernământ a legilor termodinamicii chimice.

5.2. LEGILE TERMODINAMICII

5.2.1 FUNCȚII TERMODINAMICE

Pentru a efectua o reacție chimică la scară de laborator sau industrială, nu este suficientă punerea în contact a reactanților. Posibilitatea de desfășurare a acesteia, precum și randamentul în produs dorit, depind de temperatura și presiunea de lucru, pe lîngă alți factori importanți.

Scanned with OKEN Scanner

Volumul de muncă experimentală, depusă în scopul găsirii condițiilor optime de desfășurare a procesului precum și în scopul stabilirii necesarului de căldură și energie mecanică pentru realizarea acestor condiții, este considerabil redus dacă se face apel la termodinamică. Termodinamica mai servește la calculul anumitor proprietăți, dificil sau imposibil de măsurat, ale substanțelor, prin stabilirea unor relații între acestea și alte proprietăți ușor determinabile.

Exprimarea matematică a legii conservării energiei pentru un sistem,

$$dU = dQ - dW \tag{5.2}$$

corelează energia internă a sistemului (U) cu cantitatea de căldură degajată sau absorbită de sistem (Q) și lucrul mecanic efectuat (W), care de obicei este un lucru de dilatare (PdV).

Bilanțul energetic, exprimat sub această formă prin *principiul I* al termodinamicii, nu conține indicații asupra sensului procesului din sistem. Astfel de indicații sînt oferite de *principiul al doilea* al termodinamicii. Conform acestui principiu, procesele dintr-un sistem decurg în direcția ce corespunde trecerii sistemului dintr-o stare mai puțin probabilă într-o stare mai probabilă. De obicei, în termodinamică nu se folosește chiar probabilitatea de stare (w), ci o funcție (S), numită *entropie*, care este legată de probabilitate prin relația :

$$dS = \frac{R}{N} \frac{dw}{w} \tag{5.3}$$

unde R este constanta gazelor ;

N — numărul lui Avogadro ;

Principiul al II-lea al termodinamicii conține o definiție a entropiei pentru procesele reversibile care se petrec în sisteme închise, la o temperatură absolută, T :

$$dS = \frac{dQ}{T} \tag{5.4}$$

Pentru procesele ireversibile, adică pentru procesele naturale, creșterea entropiei este totdeauna mai mare decît în cazul ideal, adică

$$dS > \frac{dQ}{T} \tag{5.5}$$

Pentru un proces reversibil, care are loc la temperatură constantă, din ecuațiile (5.2) și (5.4) se obține :

$$-dW = dU - TdS \tag{5.6}$$

Notînd lucrul mecanic cheltuit în reacția chimică (adică lucrul mecanic util) cu W', ecuația (5.6) devine :

$$dW' = -dU + TdS - PdV \tag{5.7}$$

în care P este presiunea totală din sistem ;

V — volumul sistemului.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru un proces chimic care are loc la temperatură și volum constant expresia (5.7.) ia forma :

$$dW' = -dU + TdS \tag{5.8}$$

sau

$$dW' = -d(U-TS) \equiv -dF \tag{5.9}$$

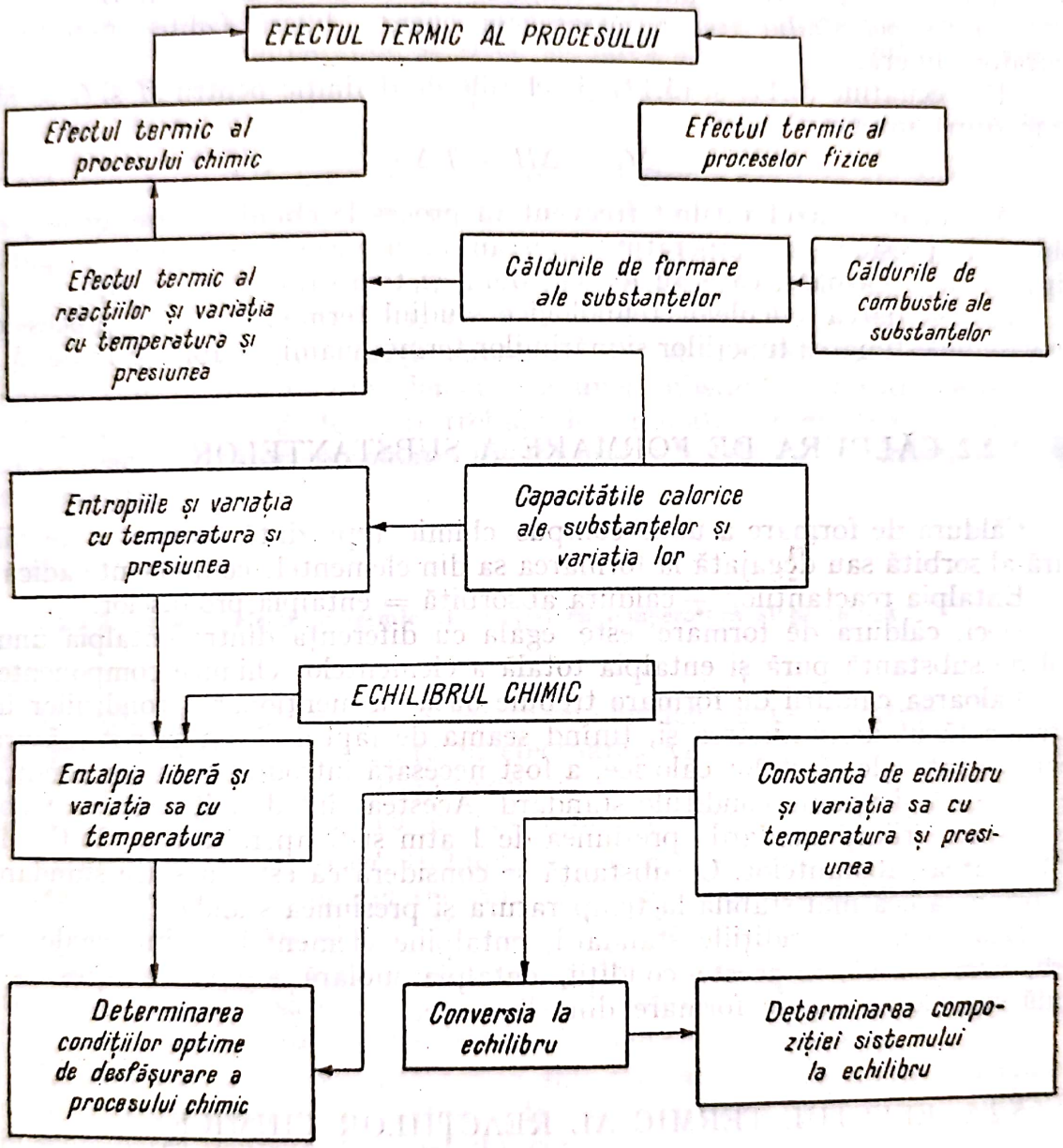


Fig. 5.1. Principalele etape ale calculului termodinamic în proiectarea tehnologică

Funcția $U-TS \equiv F$ este *potențialul izocor-izoterm* sau *energia liberă Helmholtz* (numită și energie liberă). Integrarea ecuației (5.8) , cu considerarea expresiei (5.9) conduce la

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \tag{5.10}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru un proces chimic care are loc la temperatură și presiune constantă, expresia (5.7) devine :

$$dW' = -dU + d(TS) - d(PV) \tag{5.11}$$

sau

$$dW' = -d(U + PV - TS) \tag{5.12}$$

Funcția $U + PV \equiv H$ se numește *conținut caloric* sau entalpie, iar $H - TS \equiv G$ este *potențialul izobar-izoterm* sau energia liberă Gibbs, numită și entalpie liberă.

Din ecuațiile (5.11) și (5.12) și relațiile de definiție pentru H și G se obține după integrare :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{5.13}$$

Acesta este cazul întîlnit frecvent în procesele chimice, care au loc, de obicei, la presiune și temperatură constantă, cu excepția reacțiilor cu participarea fazei gazoase, care au loc la volum și temperatură constantă.

În efectuarea calculelor tehnologice studiul termodinamic al proceselor presupune estimarea funcțiilor și mărimilor termodinamice cuprinse în fig. 5.1.

5.2.2 CĂLDURA DE FORMARE A SUBSTANȚELOR

Căldura de formare a unui compus chimic reprezintă cantitatea de căldură absorbită sau degajată la formarea sa din elementele componente adică :

Entalpia reactanților + căldura absorbită = entalpia produselor.

Deci, căldura de formare este egală cu diferența dintre entalpia unui mol de substanță pură și entalpia totală a elementelor chimice componente.

Valoarea căldurii de formare trebuie dată cu menționarea condițiilor în care s-a făcut determinarea și, ținînd seama de faptul că nu se pot măsura decît variații ale efectelor calorice, a fost necesară introducerea unor condiții de referință și anume condițiile standard. Acestea sînt definite atît de valorile parametrilor standard, presiunea de 1 atm și temperatura de 25°C, cît și de starea substanțelor. O substanță se consideră că este în stare standard în forma sa cea mai stabilă la temperatura și presiunea standard.

Deoarece, în condițiile standard, entalpiile elementelor sînt egale cu zero, urmează că, în aceste condiții, entalpia molară a unui compus este egală cu căldura sa de formare din elemente.

5.2.3. EFECTUL TERMIC AL REACȚIILOR CHIMICE

5.2.3.1. Legea lui Hess

Efectul termic al reacțiilor chimice este diferența dintre suma căldurilor de formare ale substanțelor finale și suma căldurilor de formare ale substanțelor inițiale :

$$\Delta H_r = \Sigma\,(\Delta H_f)_{subst.\ finale} - \Sigma\,(\Delta H_f)_{subst.\ inițiale} \tag{5.14}$$

Scanned with OKEN Scanner

Această relație este o consecință a legii lui Hess, conform căreia efectul termic al unui proces izoterm nu depinde de drumul parcurs de acesta, adică de stările intermediare, ci este determinat de starea inițială și starea finală a sistemului, cu condiția ca în timpul desfășurării procesului presiunea sau volumul să fie constante.

În efectuarea calculelor termodinamice este necesar ca toate efectele termice să fie raportate la aceleași condiții, condițiile standard, pentru ca valorile lor să fie comparabile și, deci, sumarea algebrică posibilă. Se obțin astfel, valorile efectelor termice standard ale reacțiilor, notate cu H°_{298}.

Cînd suma entalpiilor produșilor de reacție este mai mică decît suma entalpiilor substanțelor inițiale, adică atunci cînd se degajă căldură, reacția este exotermă iar ΔH_r are valoare negativă. Valorile pozitive ale ΔH_r indică reacții care se desfășoară cu absorbție de căldură, deci endoterme.

Cu ajutorul relației (5.14) se poate calcula efectul termic al unei reacții chimice plecînd de la valorile tabelate sau calculate ale căldurilor de formare ale substanțelor care participă la reacție. De asemenea, se pot calcula călduri de formare din călduri de reacție cunoscute. Acest fapt este foarte important deoarece sinteza directă din elemente a unei substanțe nu este totdeauna posibilă și căldura sa de formare trebuie determinată din efectele termice ale cîtorva reacții, a căror combinație liniară este echivalentă cu sinteza directă din elemente.

5.2.3.2. Variația efectului termic al reacției cu temperatura și presiunea

Variația efectului termic al reacțiilor chimice cu temperatura și presiunea are o deosebită importanță în efectuarea calculelor tehnologice. Influența presiunii este apreciabilă în cazul reacțiilor care au loc la presiuni foarte ridicate, la volum constant, ca, de exemplu, reacțiile ce au loc în autoclave.

Termenii energetici care trebuie considerați la calculul entalpiilor, în vederea evidențierii influenței temperaturii asupra efectului termic al reacțiilor, sînt căldurile latente și căldurile sensibile.

Căldura latentă se manifestă prin menținerea constantă a temperaturii sistemului, variind însă energia potențială. Datorită căldurii latente se modifică starea fizică a substanței (topire, evaporare, solidificare).

Căldura sensibilă reprezintă forma sub care are loc absorbția sau eliberarea de căldură de către o substanță, într-o stare fizică dată, și se manifestă prin schimbarea temperaturii mediului considerat, ca urmare a variației energiei cinetice sau de mișcare a moleculelor. Călduri sensibile sînt :

a) *Capacitatea calorică*, sau căldură molară, care reprezintă cantitatea de căldură necesară ridicării cu un grad a temperaturii unui mol din corpul încălzit ;

b) *Căldura specifică*, care reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru încălzirea cu un grad a unității de masă a corpului încălzit. Prin definiție, *căldura specifică reală*, c_r, este raportul dintre cantitatea infinit mică de

căldură dQ, necesară unității de masă a corpului pentru creșterea infinit mică a temperaturii, dT, într-un interval de temperatură foarte apropiat :

$$c_r = \frac{dQ}{dT} \tag{5.15}$$

Deoarece căldura specifică variază cu temperatura, în cazul în care încălzirea corpului se face pe un interval mai mare de temperatură este necesar să se determine, conform relației (5.16), *căldura specifică medie*, a cărei valoare se poate folosi pentru intervalul de temperatură $T_1 - T_2$, pentru care a fost calculată :

$$c_m = \frac{Q}{T_1 - T_2} \tag{5.16}$$

Capacitatea calorică a gazelor. Capacitățile calorice ale gazelor pot fi măsurate fie la presiunea constantă (C_p), fie la volum constant (C_v) :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \tag{5.17}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{5.18}$$

Valoarea C_p este utilizată de obicei în calculele tehnologice, deoarece majoritatea proceselor din industria chimică au loc la presiune constantă.

Pentru gaze perfecte aceste două mărimi sînt corelate în expresia :

$$C_p = C_v + R \tag{5.19}$$

Efectul presiunii și temperaturii asupra capacităților calorice depinde într-o măsură importantă de starea de agregare a compusului considerat.

La gaze ideale nu este necesară corecția pentru presiunile diferite de presiunea atmosferică, deoarece, în acest caz, termenii $\left(\frac{\partial C_p}{\partial_P}\right)_T$ și $\left(\frac{\partial C_v}{\partial_V}\right)_T$ sînt zero. De asemenea, nu este necesară o astfel de corecție pentru gaze reale la presiuni sub 5 atm.

Capacitățile calorice ale corpurilor solide și lichide variază foarte puțin cu presiunea.

Ecuația empirică (5.20) servește la estimarea valorilor C_p pe anumite domenii de temperatură :

$$C_p = a + bT + cT^2 + \ldots \tag{5.20}$$

unde a, b și c sînt coeficienți determinați experimental pentru fiecare substanță și cuprinși în tabele.

Variația efectului termic cu temperatura este în strînsă legătură cu variația cu temperatura a capacităților calorice ale substanțelor participante la reacție, sau, cu alte cuvinte, depinde de conținutul caloric al substanțelor inițiale și finale.

Scanned with OKEN Scanner

Din relația (5.17) se obține, prin integrare între limitele T_o și T, relația (5.21) (legea lui Kirchoff) :

$$H_T = H_o + \int_{T_o}^{T} C_p dT \tag{5.21}$$

Dacă se scriu astfel de ecuații pentru toate substanțele participante la reacție și se însumează apoi entalpiile substanțelor finale, pe de o parte, și entalpiile substanțelor inițiale, pe de altă parte, se obține :

$$\Delta H_T = \Delta H_{T\ final} - \Delta H_{T\ inițial} = \int_{T_o}^{T} (\Sigma \nu_i C_{p\ final} - \Sigma \nu_j C_{p\ inițial})\, dT \tag{5.22}$$

Integrînd și considerînd relația (5.20) se obține următoarea expresie pentru variația entalpiei de reacție cu temperatura, în cazul gazelor ideale :

$$\Delta H_T = \Delta H^0_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2}\Delta b(T^2 - 298^2) + \frac{1}{3}\Delta c(T^3 - 298^3) \tag{5.23}$$

Pentru a exprima variația căldurii de reacție cu presiunea, este necesar să se scrie ecuația de variație a entalpiei cu presiunea/1/ :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V(1 - A) \tag{5.24}$$

în care :

$$A = \frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln T}\right)_P \tag{5.25}$$

Pentru o ecuație de stare exprimată prin factorul de compresibilitate, Z,

$$PV = ZNRT \tag{5.26}$$

$$A = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T}\right)_P + 1 \quad \text{și} \tag{5.27}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -V\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T}\right)_P \tag{5.28}$$

Întrucît pentru amestecuri de gaze ideale variația căldurii de reacție este determinată numai de temperatură, este suficientă aplicarea în calcule a ecuației (5.23), în timp ce pentru amestecuri de gaze reale trebuie inclusă și influența presiunii :

$$\Delta H = \Delta H^0_{298} + \int_{1}^{P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \int_{298}^{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \tag{5.29}$$

Scanned with OKEN Scanner

5.2.4 VARIAȚIA ENTROPIEI CU TEMPERATURA ȘI PRESIUNEA

Din relația de definiție a entropiei în termeni de capacități calorice,

$$dS = \frac{C_p}{T} dT \tag{5.30}$$

se obține, prin integrare, entropia unei substanțe la temperatura T :

$$S_T = S_0 + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T} dT \tag{5.31}$$

Efectuînd diferența între suma entropiilor substanțelor finale și suma entropiilor substanțelor inițiale se obține entropia de reacție în condiții standard, ΔS^0_{298}, sau la o temperatură, T, ΔS_T. Relația dependenței entropiei de presiune (5.33) se obține prin integrarea ecuației (5.32) :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{5.32}$$

$$S = S^\circ - \int_1^P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \tag{5.33}$$

5.2.5 CĂLDURA DE COMBUSTIE

Căldura de combustie, un caz special al căldurii de reacție, reprezintă căldura absorbită de 1 mol de substanță care arde complet în oxigen, substanțele inițiale și finale fiind considerate la temperatura și presiunea standard.

În calculele ce folosesc călduri de combustie, trebuie să se precizeze și natura produșilor de ardere. Se știe că prin ardere carbonul trece în CO_2 gazos, hidrogenul în H_2O lichid, azotul în N_2 gazos. Alte elemente din structura compușilor organici pot să treacă în diferiți produși, în funcție de condiții. De exemplu, sulful poate trece în SO_2, SO_3 sau în acizii corespunzători : halogenii pot să apară printre produsele de ardere fie ca elemente libere (Cl_2 gazos, Br_2 lichid, I_2 solid), fie ca hidracizi dizolvați în apă.

5.3 ECHILIBRUL CHIMIC

5.3.1 CRITERIILE ECHILIBRULUI CHIMIC

Pentru conducerea calculelor inginerești este necesar să se dispună de metode care să permită calculul compoziției amestecurilor de reacție la echilibru.

Scanned with OKEN Scanner

Echilibrul este starea în care toate forțele din sistem sînt la echilbru, forța motoare rezultantă fiind zero.

În problemele de mecanică, poziția de echilibru stabil a sistemului este caracterizată de valoarea minimă a energiei potențiale. În mod analog, sistemele chimice în stare de echilibru sînt caracterizate de valoarea minimă a energiei libere.

Din punct de vedere matematic, un proces este reversibil cînd forța sa motoare tinde la zero. Forța motoare în sistemele chimice este potențialul chimic.

Pentru sisteme policomponente potențialul chimic al unei substanțe este definit de relațiile :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \tag{5.34}$$

Deci, funcțiile termodinamice ale sistemelor policomponente pot fi exprimate prin :

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \Sigma\mu_i \mathrm{d}n_i \tag{5.35}$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \Sigma\mu_i \mathrm{d}n_i \tag{5.36}$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \Sigma\mu_i \mathrm{d}n_i \tag{5.37}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \Sigma\mu_i \mathrm{d}n_i \tag{5.38}$$

Variația potențialului chimic cu temperatura, în cazul gazelor ideale este dată de :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i \tag{5.39}$$

unde :

μ_i° este potențialul chimic al substanței ideale i pure, la presiunea de 1 atm. Pentru sisteme compuse din n componente și z faze, la echilibru sînt satisfăcute relațiile :

— pentru sisteme omogene, $\mu_i \mathrm{d}n_i = 0$ (5.40)

— pentru sisteme eterogene, $\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III} = \ldots \mu_i^Z$ (5.41)

Aceste două relații constituie puncte de plecare pentru dezvoltarea diferitelor ecuații ce se aplică la calcule ale echilibrelor chimice și echilibrului de fază.

Criteriul general al echilibrului chimic, în condiții izobar-izoterme, este, deci :

$$\mathrm{d}G_{P,T} = 0 \tag{5.42}$$

În astfel de condiții, echilibrul se atinge cînd variația energiei libere Gibbs a reacției este zero, adică

$$\Delta G = 0 \tag{5.43}$$

Reacția decurge spontan în direcția dorită la $\Delta G < 0$, pe cînd la $\Delta G > 0$ are loc în sens invers.

În condiții izocor-izoterme energia liberă Helmholtz este un criteriu al echilibrului, care se atinge, de asemenea la $\Delta F = 0$, iar valoarea $\Delta F < 0$ indică mersul spontan al reacției în sensul dorit.

Scanned with OKEN Scanner

Un alt criteriu al echilibrului îl constituie variația entropiei sistemului. În cazul proceselor reversibile această variație este nulă, $\Delta S=0$, iar în cazul proceselor spontane $\Delta S>0$. Deci, nu se poate efectua un proces care, decurgînd într-un sistem izolat, ar avea loc cu scăderea entropiei.

5.3.2 VARIAȚIA ENERGIEI LIBERE GIBBS CU TEMPERATURA

Variația energiei libere Gibbs a unei reacții, în condiții standard, este dată de relația :

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} \tag{5.44}$$

În realitate, multe reacții au loc în aceste condiții cu viteză neînsemnată, fiind favorizate de temperaturi mai ridicate. De aceea, trebuie să dispunem de posibilitățile calculării variației energiei libere Gibbs a reacției la temperaturi diferite de temperatura standard. Astfel pe baza relațiilor (5.21) și (5.31), obținem :

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT \tag{5.45}$$

5.3.3 ENERGIA LIBERĂ GIBBS ȘI CONSTANTA DE ECHILIBRU

Considerăm ecuația chimică

$$aA + bB = mM + nN$$

Variația energiei libere a sistemului se obține scăzînd energia liberă a reactanților din energia liberă a produselor. Admitem că sistemul se află la echilibru și cantități infinit mici de reactanți se transformă în produse. Deci, variația energiei libere va fi :

$$\Delta G = \Sigma \nu_i \bar{G}_i = dm\bar{G}_m + dn\bar{G}_n - da\bar{G}_a - db\bar{G}_b = dG \tag{5.46}$$

unde $\bar{G}_i$ reprezintă energiile libere Gibbs parțiale, respectiv potențialele termodinamice. La echilibru $\Delta G = 0$, deci

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p\, n_i}$$

$$dm\bar{G}_m + dn\bar{G}_n - da\bar{G}_a - db\bar{G}_b = 0 \tag{5.47}$$

Împărțind prin da se obține :

$$\frac{dm}{da}\bar{G}_m + \frac{dn}{da}\bar{G}_n - \bar{G}_a - \frac{db}{da}\bar{G}_b = 0 \tag{5.48}$$

Scanned with OKEN Scanner

Cantităţile relative de substanţă care interacţionează se determină din ecuaţia stoichiometrică şi astfel,

$$\frac{dm}{da} = \frac{M}{a}; \quad \frac{dn}{da} = \frac{n}{a}; \quad \frac{db}{da} = \frac{b}{a} \tag{5.49}$$

Înmulţind cu a ecuaţia (5.48) se obţine expresia :

$$m\bar{G}_m + n\bar{G}_n - a\bar{G}_a - b\bar{G}_b = 0 \tag{5.50}$$

În cazul substanţelor reale energia liberă Gibbs parţială este :

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^\circ + RT \ln a_i \tag{5.51}$$

unde : a_i este activitatea substanţei care este proporţională cu presiunea parţială (respectiv concentraţia) ($a_i = \gamma_i p_i$), factorul de proporţionalitate fiind coeficientul de fugacitate sau activitate) care caracterizează abaterea de la idealitate a substanţei. La substanţele ideale $\gamma = 1$;

R — constanta gazelor.

Înlocuind ecuaţia (5.51) în ecuaţia (5.50) se obţine :

$$m(\bar{G}_m^\circ + RT\ln a_m) + n(\bar{G}_n^\circ + RT\ln a_n) - a(\bar{G}_a^\circ + RT\ln a_a) - b(\bar{G}_b^\circ + RT\ln a_b) = 0 \tag{5.52}$$

sau

$$(m\bar{G}_m^\circ + n\bar{G}_n^\circ - a\bar{G}_a^\circ - b\bar{G}_b^\circ) + RT(m\ln a_m + n\ln a_n - a\ln a_a - b\ln a_b) = 0 \tag{5.53}$$

Primul termen reprezintă variaţia energiei libere Gibbs pentru starea standard a substanţelor, deci energia liberă Gibbs standard a reacţiei. A doua grupă de termeni se poate scrie :

$$\nu_i \ln a_i = \ln a_i^{\nu_i} \tag{5.54}$$

Astfel,

$$\Delta G^\circ = -RT\ln \frac{a_m^m a_n^n}{a_a^a a_b^b} \tag{5.55}$$

sau

$$\Delta G^\circ = -RT\ln \Pi a_i^{\nu_i} \tag{5.56}$$

unde simbolul Π indică produsul activităţilor $a_i^{\nu_i}$, iar mărimea $\Pi a_i^{\nu_i}$ reprezintă constanta de echilibru, K.

Deci,

$$K = \left[\frac{a_m^m a_n^n}{a_a^a a_b^b}\right]_{echil.} \tag{5.57}$$

Urmează că energia liberă Gibbs şi constanta de echilibru sînt corelate în forma :

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K, \tag{5.58}$$

egalitate care este valabilă pentru toate stările de agregare ale substanţelor.

Scrisă sub formă exponenţială, relaţia de mai sus devine :

$$K = \exp.(-\Delta G^\circ/RT) \tag{5.59}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru sisteme ideale, pentru care activitatea unui component este egală cu concentrația, relația (5.57) trece în forma ecuației legii maselor. Exprimarea constantei de echilibru în funcție de concentrație (în moli la litru) are forma :

$$K_C = \frac{C_m^m C_n^n}{C_a^a C_b^b} \qquad (5.60)$$

Deoarece la gaze $a_i = f_i$ (fugacitatea gazului), pentru reactanții în fază gazoasă $K_a = K_f$, adică constantele de echilibru se exprimă prin fugacitatea componentelor amestecului gazos în echilibru.

Dacă presiunea în sistem este mică, $f_i = P_i$ și $K_a = K_f = K_p$, adică constanta de echilibru se exprimă prin presiunile parțiale la echilibru :

$$K_p = \frac{P_m^m P_n^n}{P_a^a P_b^b} \qquad (5.61)$$

Cunoscînd constanta de echilibru se poate determina compoziția sistemului la echilibru și gradul de conversie al materiilor prime. Pentru aceasta trebuie să se exprime conținutul fiecărei substanțe la echilibru prin numărul de moli de substanță înainte de începerea reacției și numărul de moli care au reacționat pînă în momentul stabilirii echilibrului.

Exemplu

Să se determine gradul de conversie al etilenei în alcool etilic la presiunea de 1 atm și temperatura de 100° C, cunoscînd că energia liberă Gibbs este $\Delta G^0_{373} = 302$ cal/mol

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftarrows C_2H_5OH(g)$$

Rezolvare

	Numărul inițial de moli	Coeficienții stoichiometrici	Variația numărului de moli	Număr moli la echilibru
C_2H_4	1	−1	$-x$	$1-x$
H_2O	1	−1	$-x$	$1-x$
C_2H_5OH	0	+1	$+x$	x
Total	2	−1	$-x$	$2-x$

Aplicînd relațiile (5.60) și (5.59) rezultă :

$$K = \frac{\frac{x}{2-x}}{\frac{1-x}{2-x}\,\frac{1-x}{2-x}} = \frac{x(2-x)}{(1-x)^2} = e^{-302/1{,}987\cdot 373} = 0{,}656,$$

de unde : $x = 0{,}223$

Deci, gradul de conversie al etilenei este de 22,3%.

Scanned with OKEN Scanner

5.3.4 ECHILIBRUL ÎN SISTEME CHIMICE COMPLEXE

Realizarea tehnică a unui proces chimic este condiționată în mare măsură de considerarea reacțiilor secundare posibile. Desfășurarea acestora poate provoca deplasarea echilibrului și modificarea randamentului în produsul dorit. Influența lor este deosebit de puternică atunci cînd sînt favorizate de aceiași factori (presiune, temperatură) ca și reacția principală. În aceste cazuri randamentul este considerabil micșorat.

Pentru calculul unor astfel de sisteme complexe este necesar să se scrie expresia constantei de echilibru pentru fiecare reacție. La echilibru, activitățile tuturor substanțelor trebuie să satisfacă toate ecuațiile de echilibru pentru reacțiile posibile din sistem. Deci, activitatea — practic concentrația sau presiunea parțială — fiecărui component trebuie să fie aceeași pentru toate reacțiile posibile. Rezolvarea sistemului de ecuații obținut, prin metoda aproximațiilor succesive, conduce la determinarea compoziției sistemului la echilibru.

În scopul simplificării calculului se pot face unele ipoteze care nu influențează prea mult rezultatul final. Astfel, se pot neglija reacțiile pentru care valorile constantelor de echilibru sînt prea mari sau prea mici. Practic, aceste situații echivalează cu neglijarea așa-numitelor reacții unilaterale care se desfășoară integral într-un sens.

Constanta de echilibru, pentru reacțiile care au loc în cîteva stadii, este egală cu produsul valorilor constantelor de echilibru ale reacțiilor intermediare. În aceste cazuri sînt posibile următoarele situații :

a) constantele de echilibru ale reacțiilor de formare a produșilor intermediari și a produsului principal nu sînt de același ordin de mărime. Deci, în amestecul la echilibru pot să predomine fie produșii intermediari, fie cei principali, fiind posibil să se neglijeze, pentru simplificare, reacțiile corespunzătoare.

b) constantele de echilibru ale reacțiilor de formare a produșilor intermediari și a celui principal sînt de același ordin de mărime. Nu mai este posibilă simplificarea de tipul de mai sus, iar factorul viteză capătă o importanță primordială. Doar alegerea potrivită a unor catalizatori selectivi poate determina o astfel de modificare a raportului vitezelor reacțiilor care să asigure preponderența celei dorite.

După cum se știe, în practică reacțiile ajung rareori la echilibru, iar gradul de conversie este puternic influențat de viteza procesului. Deci, în rezolvarea problemelor practice este hotărîtor rolul cineticii chimice. Randamentele în procesele complexe sînt determinate nu numai de valorile constantelor de echilibru, ci și de viteza și durata procesului. Pentru orice interval de timp, factorii care influențează viteza de reacție (temperatura, presiunea, concentrația reactanților) vor influența și gradul de conversie.

Considerarea acestor factori, împreună cu alegerea catalizatorilor potriviți pentru desfășurarea cu preponderență a reacțiilor dorite în sistem, asigură alegerea regimului optim al procesului.

Scanned with OKEN Scanner

5.3.5 IREVERSIBILITATEA TERMODINAMICĂ ÎN INGINERIA CHIMICĂ

Termodinamica proceselor ireversibile, sau termodinamica sistemelor aflate în stare de neechilibru, constituie o teorie relativ nouă care se află încă în curs de dezvoltare.

Deși aplicarea acestei noi ramuri a termodinamicii în ingineria chimică este deseori dificilă sau neconvenabilă, postulatele și teoremele sale oferă o bază logică pentru corelarea mărimilor termodinamice pentru sistemele în stare de neechilibru.

Postulatele termodinamicii proceselor ireversibile se referă la următoarele aspecte :

a. *Producția de entropie*. O măsură a ireversibilității procesului este căldura necompensată, $\delta Q'$. Aceasta este diferența dintre produsul $T\mathrm{d}S$, definit de principiul II al termodinamicii, și mărimea δQ, cantitatea de căldură schimbată cu mediul exterior în timpul unei transformări infinit mici :

$$\delta Q' = T\mathrm{d}S - \delta Q \tag{5.62}$$

Relația generalizată

$$\delta Q' \geqslant 0 \tag{5.63}$$

exprimă valoarea căldurii necompensate pentru sistemele la echilibru ($\delta Q' = 0$) și pentru procesele ireversibile ($\delta Q' > 0$).

În cursul proceselor ireversibile are loc o variație a entropiei,

$$dS = d_e S + d_i S, \tag{5.64}$$

la care contribuie atît schimbul de entropie cu mediul exterior ($d_e S$), cît și creșterea entropiei datorită procesului însuși ($d_i S$). În timp ce semnul mărimii $d_e S$ este arbitrar și egal cu semnul cantității de căldură schimbată cu mediul exterior, termenul $d_i S$ este totdeauna pozitiv. Deci, în interiorul unui sistem, în orice regiune macroscopică a acestuia, producția de entropie a proceselor ireversibile este pozitivă. Aceasta constituie formularea locală a principiului al II-lea al termodinamicii.

Teoretic este posibil ca, în același loc, să se desfășoare cîteva procese, dintre care unele să fie însoțite de o dispariție de entropie ($d_i S < 0$), cu condiția ca în același loc să se producă concomitent și un proces ireversibil cuplat cu acestea și care produce entropie astfel încît variația totală $d_i S$ în acel loc să fie pozitivă. Aceste procese se numesc procese cuplate, iar prezența cuplărilor constituie o regulă a proceselor ireversibile.

Un astfel de exemplu îl constituie termodifuzia. Producerea de entropie, determinată de transportul de energie trebuie să fie în orice loc mai mare decît dispariția ei și, ca urmare, termodifuzia decurge în sensul opus difuziei obișnuite.

Scanned with OKEN Scanner

b. *Forțe și fluxuri*. Viteza de variație a unui grad de libertate se numește „flux Onsager" :

$$J_i = \frac{da_i}{dt}, \tag{5.65}$$

unde :

J_i = fluxul ;
a_i = gradul de libertate sau coordonata Onsager (exemplu : temperatura, presiunea).

Pentru fiecare flux se definește o forță conjugată, X_i :

$$X_i = \frac{\partial S}{\partial a_i} \tag{5.66}$$

Existența forțelor termodinamice (gradienții unor mărimi intensive) determină desfășurarea unor procese ireversibile, care se manifestă prin variația sau curgerea unor mărimi extensive (ca energia și masa) sau prin apariția unor substanțe și dispariția altora în timpul reacției chimice. Vitezele acestor fenomene se numesc fluxuri termodinamice.

Pentru un sistem continuu, viteza de producere a entropiei locale într-un punct din spațiu este dată de relația :

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i J_i X_i, \tag{5.67}$$

iar viteza globală de producere a entropiei pentru întregul sistem este

$$\int \frac{dS}{dt} dV \tag{5.68}$$

Pentru un sistem discontinuu, viteza globală de producere a entropiei este dată de ecuția (5.67).

c. *Legi liniare*. Se presupune că fiecare flux este o funcție liniară a tuturor forțelor,

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \tag{5.69}$$

Fiecare coeficient de cuplare, L_{ik}, poate fi un tensor și posedă diferite componente în direcțiile x, y și z. Această lege este o generalizare a bine-cunoscutelor legi ale lui Fourier, Fick și Ohm.

Există o anumită regiune în apropierea punctului de echilibru unde legile liniare sînt aproximării destul de bune. Totuși, mărimea acestei regiuni trebuie să fie determinată experimental și se poate să fie foarte mică.

Ecuațiile liniare de tipul ecuației (5.69), care exprimă dependența fluxurilor de forțele termodinamice, sînt ecuații fenomenologice, iar coeficienții L_{ik} sînt cunoscuți ca coeficienți fenomenologici.

Relațiile de reciprocitate ale lui Onsager, care alcătuiesc principala teoremă a termodinamicii proceselor ireversibile, stabilesc că matricea coeficienților fenomenologici este simetrică, adică, în natură există o simetrie

a cauzei și efectului. Conform acestei teoreme, dacă fluxul i și forța j sînt corelați prin coeficientul L_{ij}, iar fluxul j și forța i prin coeficientul L_{ji}, atunci

$$L_{ij} = L_{ji} \tag{5.70}$$

Relațiile de reciprocitate au fost verificate experimental pentru o serie de fenomene fizice ca: termoelectricitatea, cinetica electrochimică, transferul în soluții de electroliți, difuzia izotermă, conducția termică și electrică în solide anizotrope, termomagnetismul etc.

Termodinamica cuplării chimice constituie o problemă dificil de studiat, mai ales la sistemele chimice în care au loc mai multe reacții. Există unele neclarități privind definiția cuplării în sistemele chimice, adesea cuplarea fiind confundată cu interferența simplă.

În procesele industriale au loc reacții multiple care pot să fie conduse în mod deliberat sau să constituie reacții secundare inevitabile. De obicei, astfel de reacții interferă, dar nu cuplează. Totuși, în unele cazuri există o adevărată cuplare chimică.

Să considerăm cazul cel mai simplu, al unui sistem în care au loc două reacții chimice:

Reacția 1. $$\sum_{i=1}^{n} \nu_i^{(1)} M_i = 0 \tag{5.71}$$

Reacția 2. $$\sum_{i=1}^{n} \nu_i^{(2)} M_i = 0 \tag{5.72}$$

unde:

M_i este masa molară a componentului i;

$\nu_i^{(1)}$ și $\nu_i^{(2)}$ — coeficienții stoichiometrici ai componentului i în reacțiile 1 și, respectiv, 2.

Afinitățile celor două reacții sînt definite astfel:

$$A^{(1)} = -\Delta G^{(1)} = -\sum_{i=1}^{n} \nu_i^{(1)} \mu_i \tag{5.73}$$

$$A^{(2)} = -\Delta G^{(2)} = -\sum_{i=1}^{n} \nu_i^{(2)} \mu_i, \tag{5.74}$$

unde μ_i reprezintă potențialele chimice.

Deși reacțiile chimice care au loc într-un sistem nu cuplează de obicei, ele interferă. Pe măsură ce una din reacții se desfășoară, se modifică concentrațiile unor specii prezente în sistem, ceea ce are ca rezultat deplasarea celorlalte reacții de la echilibru. Aceste reacții secundare nu ar avea loc dacă afinitățile (diferențele de energii libere Gibbs) ar fi menținute la valorile lor de echilibru, zero.

După cum afirmă Pings, criteriul necesar și suficient pentru existența cuplării între reacțiile i și j este neanularea a cel puțin uneia din derivatele parțiale $\partial\xi_r^{(i)}/\partial\xi_A^{(j)}$.

$$\left(\frac{\partial \xi_r^{(i)}}{\partial \xi_A^{(j)}}\right)_{\xi_A^{(i)}} \neq 0, \quad i \neq j \tag{5.75}$$

unde r este viteza de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a descrie sistemele conforme cu ecuația (5.75) se folosește termenul de „cuplare". O comparație a fenomenelor de interferență și cuplare este dată în fig. 5.2.

Se consideră că ambele sisteme, dintre care unul prezintă interferență, iar celălalt cuplare, implică două reacții chimice. În ambele cazuri, pînă la timpul t_0 se presupune că sistemele sînt la echilibru, adică afinitățile și vitezele de reacție ale ambelor reacții sînt zero. În ambele cazuri, la momentul t_0 are loc creșterea treptată a afinității reacției 1, fără variația afinității reac-

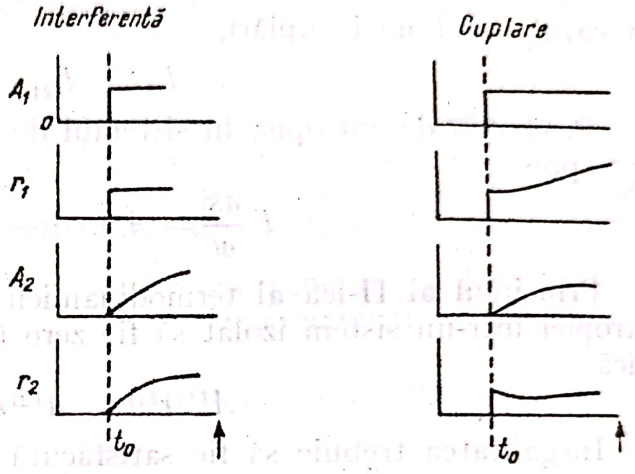


Fig. 5.2. Fenomene de interferență și cuplare

ției 2. Aceasta determină o creștere treptată, de la zero la o valoare finită, a vitezei reacției 1. În cazul cu interferență, pe măsură ce prima reacție se desfășoară, se modifică toate concentrațiile, modificîndu-se și afinitatea reacției 2 față de valoarea zero. Aceasta cauzează creșterea sau scăderea vitezei reacției 2 față de valoarea zero. Acest fenomen ar avea loc dacă cele două reacții ar avea comun unul sau mai mulți componenți.

Pentru sistemul care prezintă cuplare, variația în treaptă a afinității reacției 1 nu determină variația bruscă a afinității reacției 2. Deși afinitatea reacției 2 nu este modificată față de valoarea zero, are loc o creștere sau scădere discontinuă a vitezei reacției 2 față de valoarea sa zero, datorită valorii diferite de zero a derivatei $(\partial_r^{(2)}/\partial_A^{(1)})$ din ecuația (5.75). Pe măsură ce se desfășoară ambele reacții, variațiile de concentrație vor determina devierea afinității reacției 2 de la valoarea de echilibru. Această deviere va cauza modificarea în continuare a vitezei reacției 2, dar și a vitezei reacției 1 datorită valorii diferite de zero a derivatei $(\partial_r^{(1)}/\partial_A^{(2)})$.

După cum s-a menționat, termodinamica proceselor ireversibile oferă posibilitatea liniarizării relațiilor de calcul într-o regiune restrînsă, în apropierea echilibrului. Astfel, în cazul unei singure reacții chimice, cînd sistemul este ușor deplasat față de echilibru,

$$r^{(1)} = LA^{(1)} \tag{5.76}$$

Pentru o reacție elementară, L este:

$$L = \frac{k_d}{RT} \Pi[a_i]_{ech.}^{\nu_i^{(1)}} \tag{5.77}$$

unde: k_d este constanta de viteză a reacției directe.

Dacă două reacții se desfășoară fără cuplare, se pot scrie două ecuații de forma ecuației (5.76), independente între ele:

$$r^{(1)} = L_{11}A^{(1)} + L_{12}A^{(2)} \tag{5.78}$$

$$r^{(2)} = L_{21}A^{(1)} + L_{22}A^{(2)} \tag{5.79}$$

Relația de reciprocitate a lui Onsager impune ca

$$L_{12} = L_{21} \tag{5.80}$$

În cazul lipsei unei cuplări,

$$L_{12} = L_{21} = 0 \tag{5.81}$$

Producția de entropie, în sistemul de două reacții considerat, este dată de expresia:

$$T\frac{dS}{dt} = A^{(1)}r^{(1)} + A^{(2)}r^{(2)} \tag{5.82}$$

Principiul al II-lea al termodinamicii impune ca viteza de generare a entropiei într-un sistem izolat să fie zero (starea de echilibru) sau pozitivă, adică

$$A^{(1)}r^{(1)} + A^{(2)}r^{(2)} \geqslant 0 \tag{5.83}$$

Inegalitatea trebuie să fie satisfăcută numai de suma acestor termeni, nu este necesar ca fiecare termen în parte să fie pozitiv. Deci, pentru o reacție din sistem poate exista un termen $A^{(i)}r^{(i)}$ negativ:

$$A^{(i)}r^{(i)} < 0 \tag{5.84}$$

Astfel, într-un sistem de reacții cuplate există posibilitatea ca una din reacții să se desfășoare în sens invers. S-a ajuns astfel la concluzia că existența unui produs Ar negativ este o condiție suficientă, dar nu necesară pentru existența cuplării chimice.

Problema formării de combinații liniare ale reacțiilor cuplate pentru a ajunge la reacții fără cuplare a constituit o preocupare importantă a unor cercetări — ca Koenig și colab., Hooyman, Van Rysselberghe, Pings — în încercările lor de a găsi o tehnică generală în acest scop.

Criteriul cuplării adoptat de Koenig este prea îngust, implicînd condiția suficientă, dar nu necesară, a unui produs Ar negativ. El a demonstrat că se pot forma noi ecuații astfel încît toate produsele Ar să fie pozitive. Totuși, acest fapt nu demonstrează suprimarea cuplării în sensul unui efect direct al afinității unei reacții asupra vitezei alteia.

Termodinamica proceselor ireversibile oferă un cîmp de investigații vast, deosebit de util pentru studiul proceselor chimice, care după cum se știe, ajung rareori la echilibru.

Dificultățile tratării sistemelor chimice sînt încă mari, gradul de complexitate crescînd cu numărul reacțiilor simultane implicate.

Este totuși posibilă generalizarea teoriei acestei noi ramuri a termodinamicii la sisteme ce cuprind mai mult de două reacții, cu găsirea setului de ecuații corespunzător.

Scanned with OKEN Scanner

5.4. METODE DE ESTIMARE A FUNCȚIILOR ȘI MĂRIMILOR TERMODINAMICE

Corelarea datelor necesare proiectării în ingineria chimică se bazează în mare măsură pe aplicarea mărimilor și legităților termodinamicii. În domeniul sintezei organice, caracterizate de prepararea continuă de noi compuși, sînt puține posibilități de a obține datele necesare din literatură. Ca urmare, inginerul chimist trebuie să dispună de relații de calcul necesare estimării mărimilor termodinamice care caracterizează compușii implicați în procesul studiat.

Valorile căldurilor de formare, capacităților calorice, entropiilor și constantelor de echilibru estimate, prin intermediul unor relații empirice sau semiempirice, sînt necesare inginerului chimist pentru aplicarea în calculele tehnologice a următoarelor ecuații principale din termodinamica chimică:

1. $dS \geqslant 0$ — Forma generală a legii a II-a a termodinamicii.

2. $dS = \frac{dQ}{T}$ (reversibil), sau — Definiția entropiei.

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} \text{ (reversibil)}$$

3. $G = U - TS + PV$ — Definirea funcției G.

4. $TdS = dU + PdV$ — Combinarea legilor I și II ale termodinamicii.

5. $dG = -SdT + VdP$ — Variația energiei libere Gibbs cu presiunea și temperatura, pentru cazul unui singur component și o singură fază.

6. $dH = C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP$ — Entalpia funcție de temperatură și presiune.

7. $\Delta H = H - H_0 = \int_{T_0}^{T} C_p dT + \int_{P_0}^{P} \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP$ — Forma integrată a ecuației variației entalpiei funcție de temperatură și presiune.

8. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ — Variația energiei interne cu volumul.

9. $dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$ — Variația entropiei funcție de presiune și temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

10. $dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$ — Ecuația de mai sus, pentru cazul unui gaz ideal.

11. $\Delta S = S - S_0 = \int_{T_0}^{T} C_p \frac{dT}{T} - \int_{P_0}^{P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$ — Forma integrată a ecuației de variație a entropiei cu presiunea și temperatura.

12. $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$ — Variația C_v cu volumul.

13. $\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$ — Variația C_p cu presiunea.

14. $C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ — Diferența celor două capacități calorice.

15. $C_p = a + bT + cT^2$ — Ecuația empirică pentru variația mărimii C_p cu temperatura.

16. $\ln \frac{f}{P} = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP$ — Definiția fugacității unui gaz pur.

17. $\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{RT}$ — Variația fugacității cu presiunea.

18. $\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P = \frac{H^0 - H}{RT^2}$ — Variația fugacității cu tempeperatura.

19. $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n}$ — Definiția potențialului chimic.

20. $dG = - SdT + VdP + \Sigma \mu_i dn_i$ — Variația energiei libere Gibbs pentru un sistem cu n componente.

21. $dG_{P, T} = 0$ — Criteriul general de echilibru pentru orice sistem.

22. $\sum_i^n \mu_i dn_i = 0$ — Criteriul echilibrului în sistem omogen.

23. $\mu_i' = \mu_i'' = \ldots = \mu_i^z$ — Criterii pentru echilibre de fază.

24. $\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i$ — Relația dintre activitate și potențial chimic.

25. $K_a = \frac{(a_M)^m (a_N)^n \ldots}{(a_A)^a (a_B)^b \ldots}$ pentru reacția $aA + bB + \ldots = mM + nN + \ldots$ — Forma generală a ecuației constantei de echilibru a unei reacții chimice.

Scanned with OKEN Scanner

26. $\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$, sau $K_a = e^{-\Delta G^\circ/RT}$ — Relația dintre constanta de echilibru a unei reacții chimice și variația energiei libere Gibbs.

27. $\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 + \ldots$ — Variația căldurii de reacție cu temperatura la presiune constantă.

5.4.1. ESTIMAREA CĂLDURILOR DE FORMARE ALE COMPUȘILOR ORGANICI

5.4.1.1. Călduri de formare din călduri de combustie

Cunoscînd căldura de combustie a unui compus organic, ΔH_c, căldura sa de formare se poate calcula cu relația :

$$\Delta H_f = -94{,}38\,C - 34{,}19\,H - 0(Br + Cl + I + N + O) - 41{,}4F - 69{,}3S - \Delta H_c, \quad (5.85)$$

unde C, H, Br etc. reprezintă numărul atomilor de carbon, hidrogen, brom etc. din molecula substanței ;

— 94,38 ; — 34,19 ; etc. — căldurile de combustie ale acestor elemente, în [kcal/mol].

Relația aceasta se aplică în cazurile în care produsele de ardere ale substanței sînt CO_2, Cl_2, N_2, SO_2 în stare gazoasă, H_2O și Br în stare lichidă și HF în soluție apoasă.

Dacă produsele de ardere sînt HBr, HCl, HNO_3 și H_2SO_4 în soluție apoasă, ΔH_f se determină cu relația :

$$\Delta H_f = -94{,}38C - 34{,}19H - 5{,}65Br - 5{,}27Cl - 0(I+O) - 15{,}61N - 41{,}4F - 139{,}1S - \Delta H_c \quad (5.86)$$

Estimarea căldurilor de combustie ale compușilor organici în stare gazoasă. Pentru estimarea căldurilor de combustie ale compușilor organici în stare gazoasă se pot folosi relațiile :

$$\Delta H_c = -(204{,}2n + 44{,}4m + \Sigma x)\text{kj/mol} \quad (5.87)$$

$$\text{sau } \Delta H_c = -(48{,}8n + 10{,}6m + \Sigma x)\text{ kcal/mol}, \quad (5.88)$$

unde n reprezintă numărul atomilor de oxigen necesari pentru arderea completă a substanței ;

m — numărul de moli de apă care se formează la ardere ;

x — corecție termică, caracteristică fiecărei serii omoloage.

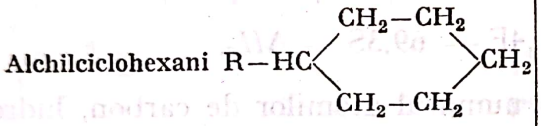
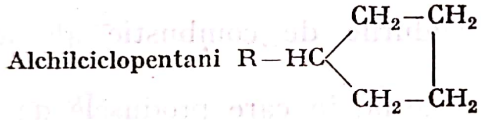
Valorile acestor corecții termice sînt cuprinse în tabelul 5.1.

Exemplu

Să se calculeze căldura de combustie a aldehidei cinamice, $C_6H_5CH = CHCHO$, în stare gazoasă.

Tabelul 5.1

Valorile corecțiilor termice, x

Compușii organici	Corecția termică, x	
	kJ/mol	kcal/mol
Hidrocarburi saturate $-C-C-$	0	0
Hidrocarburi etilenice $-C=C-$	87,9	21
Hidrocarburi acetilenice $-C\equiv C-$	213,4	51
Compuși alchil-benzenici $R-C_6H_5$	100,4	24
Alcooli $R-CH_2OH$	50,2	12
Eteri $R-O-R$	87,9	21
Aldehide $R-CHO$	75,3	18
Cetone $R-CO-R$	50,2	12
Acizi monobazici $R-COOH$	0	0
Acizi bibazici $HOOC-R-COOH$	12,6	3
Alchilciclohexani 	0	0
Alchilciclopentani 	25,1	6

Rezolvare

Corecția termică a aldehidei cinamice se compune din:

– grupa fenil	24 kcal/mol
– legătura dublă	21 kcal/mol
– grupa aldehidică	18 kcal/mol
	$x = 63$ kcal/mol

Reacția de combustie a aldehidei cinamice este:

$$C_6H_5(CH)_2CHO + 10{,}5O_2 = 9CO_2 + 4H_2O$$

Deci, $n = 21$; $m = 4$

$$\Delta H_c = -(48{,}8 \cdot 21 + 10{,}6 \cdot 4 + 63) = -1130{,}2 \text{ kcal/mol.}$$

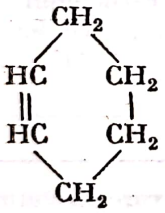
Literatura indică pentru aldehida cinamică $\Delta H_c = -1130{,}0$ kcal/mol.

Estimarea căldurilor de combustie ale compușilor organici în stare lichidă. Căldurile de combustie ale compușilor organici în stare lichidă se pot determina cu formula lui Karash. Ideea de bază a acestui calcul este aceea că legăturile dintre atomi se formează totdeauna pe seama a doi electroni, care devin comuni celor doi atomi. La arderea unei hidrocarburi are loc de-

Scanned with OKEN Scanner

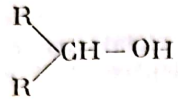
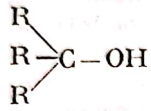
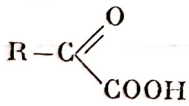
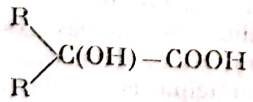
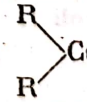
Tabelul 5.2

Valori ale corecţiilor termice din formula lui Karash

Grupe, substituenţi, legături	Δ, kcal/mol	Observaţii
Legătura dintre radicali alifatici şi aromatici, Ar—R	— 3,5	La arderea atomilor de carbon, dintre care unul aparţine radicalului aromatic iar celălalt radicalului alifatic, se vor deplasa toţi electronii acestor atomi
Legătura dintre radicali aromatici, Ar—Ar	— 6,5	La arderea atomilor de carbon care se găsesc în nuclee aromatice diferite se vor deplasa toţi electronii acestor atomi
Legătura etilenică C=C — în compuşii -cis — în compuşii -trans	 +16,5 +13	
Legătura dintre radicali aromatici şi grupe vinil sau etinil, Ar—CH=CH_2 sau Ar—C≡CH	— 6,5	
Legătura dublă în ciclul 	+ 6,5	
Legătura acetilenică, —C≡CH	+46,1	
Grupa —C≡C—, nelegată la atomi de hidrogen	+33,1	
Legătura dinte radicali alifatici primari şi grupa hidroxilică (alcooli primari), R—OH	+13	La arderea carbonului legat de grupa hidroxilică se deplasează numai 3 electroni. Nu se deplasează electronul care participă la formarea legăturii dintre carbon şi oxigen, precum şi electronul atomului de hidrogen din grupa hidroxilică

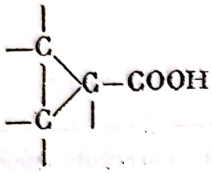
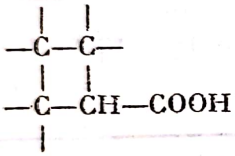
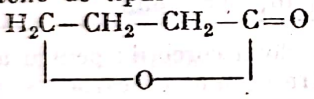
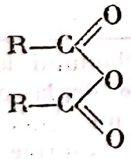
Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.2 (continuare)

Grupe, substituenți, legături	Δ, kcal/mol	Observații
Legătura dintre radicali alifatici secundari și grupa hidroxil (alcooli secundari), 	+ 6,5	La arderea carbonului legat de grupa hidroxil se deplasează numai 3 electroni. Nu se deplasează electronul care participă la formarea legăturii dintre carbon și oxigen, precum și electronul atomului de hidrogen din grupa hidroxilică
Legătura dintre radicali alifatici terțiari și grupa hidroxil (alcooli terțiari), 	+ 3,5	
Legătura dintre radicali aromatici și grupa hidroxil, Ar—OH	+ 3,5	
Eteri alifatici și aromatici, (Ar)R—O—R(Ar)	+19,5	Ca și la alcooli, la arderea carbonului legat de oxigen se deplasează 3 electroni
Grupa aldehidică în compuși alifatici și aromatici, (Ar)R—CHO	+13	La arderea carbonului grupei aldehidice sau cetonice se deplasează 2 electroni
Grupa cetonică în compuși alifatici și aromatici, (Ar)R—CO—R(Ar)	+ 6,5	
Acizi α-cetonici, 	+13	Se introduce corecția termică dacă grupa este legată de grupa —COOH, iar în celelalte cazuri nu este necesară corecția termică pentru grupa —COOH. La arderea carbonului grupei carboxilice se deplasează numai un electron, deoarece ceilalți sînt deja angajați la formarea legăturii dintre carbon și oxigen
Oxiacizi, 	+ 6,5	Se introduce corecția termică dacă grupa  este legată de grupa —COOH, fiind valabil mai departe ceea ce s-a menționat la acizi cetonici

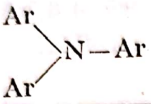
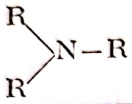
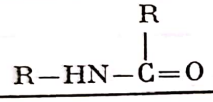
Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.2 (continuare

Grupe, substituenţi, legături	Δ, kcal/mol	Observaţii
Grupa R—C(=O)—	+ 6,5	Se introduce corecţia termică dacă grupa R—C(=O)— este legată de o grupă identică. În afară de acest caz se introduc 2 corecţii pentru grupa cetonică, adică +6,5.2
Cicluri de ciclopropan în acizi carboxilici, 	+13	
Cicluri de ciclobutan în acizi carboxilici, 	+13	
Lactone de tipul 	+13	
Anhidride ale acizilor carboxilici, 	+10	
Esteri alifatici, R—COOR	+16,5	
Amine aromatice primare, Ar—NH_2	+ 6,5	În atomul de carbon legat la grupa aminică, la ardere se deplasează toţi electronii; la calculul numărului de electroni care se deplasează se socotesc şi electronii atomilor de hidrogen legaţi direct de azot. Acest lucru este valabil şi pentru aminele secundare şi terţiare
Amine alifatice primare, R—NH_2	+13	

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.2 (continuare)

Grupe, substituenți, legături	Δ, kcal/mol	Observații
Amine aromatice secundare, Ar—NH—Ar	+13	
Amine alifatice secundare, R—NH—R	+19,5	
Amine aromatice terțiare, 	+19,5	
Amine alifatice terțiare, 	+26	
Legătura dintre radicalii aromatici și atomul de azot din amine	— 3,5	În afară de corecțiile pentru grupa aminică se introduc corecțiile termice pentru fiecare legătură dintre radicalul aromatic și atomul de azot
Amide substituite de tipul 	+ 6,5	
Legătura dintre carbon și grupa nitril —C≡N, în compușii alifatici și aromatici	+16,5	În atomul de carbon legat de atomul de azot din grupa nitril se deplasează la ardere toți electronii
Nitrili aromatici, Ar—C≡N	— 6,5	Se introduc două corecții : pentru legătura dintre atomul de carbon și grupa —C≡N și pentru grupa nitril
Izonitrili alifatici, R—N=C	+33,1	
Grupa nitrică în compuși alifatici și aromatici, $-NO_2$	+13	La arderea carbonului legat de grupa nitrică nu se deplasează toți electronii, ci cu un electron mai puțin. Acest electron rămîne la atomul de azot al grupei nitrice, care se reduce în procesul arderii
Grupa sulfonică, $-SO_3H$, în compușii aromatici	—23,4	Este valabil ceea ce s-a menționat la grupa nitrică
Clorul în compușii alifatici	— 7,7	La ardere, în atomul de carbon nu se deplasează toți electronii, ci cu unul mai puțin
Clorul în compușii aromatici	— 6,5	
Bromul în compușii alifatici	+16,5	
Bromul în compușii aromatici	— 3,5	
Iodul în compușii alifatici și unii compuși aromatici	+42	

Scanned with OKEN Scanner

plasarea electronilor atomilor de carbon și hidrogen către atomul de oxigen. Cantitatea de căldură degajată prin deplasarea unui electron de la atomlu de carbon sau hidrogen către atomul de oxigen este de 26,05 kcal (regula lui Karash).

Astfel, căldura de combustie a hidrocarburilor simple se poate calcula cu relația :

$$\Delta H_c = -26{,}05\ n, \tag{5.89}$$

unde n reprezintă numărul de electroni deplasați.

Căldurile de combustie ale compușilor mai complicați, cu legături duble sau triple, sau ale celor polisubstituiți, nu se pot calcula cu această relație simplă, care trebuie completată cu corecții termice caracteristice diferitelor tipuri de legături și substituenți ai atomilor de carbon. Această relație generală este

$$\Delta H_c = -(26{,}05 + \Sigma\xi\Delta), \tag{5.90}$$

unde ξ = numărul substituenților de același fel din moleculă;
Δ = corecția termică.

Tabelul 5.2. cuprinde valorile corecțiilor termice pentru diferitele tipuri de legături și substituenți în compușii organici.

Deoarece relația lui Karash se aplică numai pentru substanțele organice în stare lichidă, pentru compușii în stare solidă sau gazoasă se vor introduce corecțiile corespunzătoare pentru căldurile de topire sau vaporizare, cuprinse în tabelul 5.3.

Tabelul 5.3

Corecțiile termice, q_{ag}, pentru stările de agregare ale substanțelor

Substanța inițială	Valoarea q_{ag} pentru produsele obținute		
	gaz (vapori)	lichid	substanță solidă
Gaz (vapori)	$-q^{p}_{vap} + q^{in}_{vap}$	$+ q^{in}_{vap}$	$+ q^{p}_{top} + q^{in}_{vap}$
Lichid	$-q^{p}_{vap}$	0	$+ q^{p}_{top}$
Substanță solidă	$+ q^{p}_{vap} - q^{in}_{top}$	$- q^{vap}_{top}$	$+ q^{p}_{top} - q^{in}_{top}$

Observații : Indicele superior, *p*, se referă la produsul obținut, iar indicele superior, *in*, se referă la substanța inițială.

Căldurile de vaporizare ale compușilor se pot determina cu relațiile următoare :

— Formula lui Clausius-Clapeyron ;

$$q_{vap} = \frac{4{,}575 \lg p_2/p_1}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)M}, \text{ kcal/kg} \tag{5.91}$$

Scanned with OKEN Scanner

— Formula lui Kistiakovski ;

$$q_{vap} = \frac{(4{,}575 \lg T + 8{,}75)T_f}{M}, \text{ kcal/kg} \tag{5.92}$$

— Formula lui Truton :

$$q_{vap} = K_{vap} \frac{T_f}{M}, \text{ kcal/kg} \tag{5.93}$$

unde: p_1, p_2 sînt presiunile de vapori ale lichidului la T_1 și, respectiv; T_2°K ;
M — masa molară a lichidului care se vaporizează ;
T_f — temperatura de fierbere a lichidului, în °K ;
K_{vap} — constantă, cuprinsă între 20—22.

Pentru substanțele a căror temperatură de fierbere nu se cunoaște datorită faptului că acestea se descompun sub punctul de fierbere, căldura de vaporizare se calculează cu relația :

$$q_{vap} = \frac{240\sigma}{M}, \tag{5.94}$$

unde : σ — suma valențelor atomilor din molecula compusului.

Căldurile de topire se calculează cu relația :

$$q_{top} = K_{top} \frac{T_{top}}{M}, \text{ kcal/kg}, \tag{5.95}$$

unde : K_{top} este o constantă, egală cu 9—11 pentru compușii organici și 5—7 pentru cei anorganici ;
T_{top} — temperatura de topire, °K.

Între temperatura de topire și cea de fierbere a unei substanțe există următorul raport :

$$\frac{T_{top}}{T_f} = K, \tag{5.96}$$

unde : K este constant și egal cu 0,58 pentru compușii organici și 0,72 pentru cei anorganici.

Astfel,

$$\frac{q_{vap}}{q_{top}} = \frac{22T_f}{10T_{top}} = \frac{22T_f}{10 \cdot 0{,}58T_f} = 3{,}8 \tag{5.97}$$

sau

$$q_{top} = 0{,}26\, q_{vap}. \tag{5.98}$$

Exemple

Să se calculeze cu formula lui Karash căldurile de combustie ale următorilor compuși :

a) acidul benzensulfonic, $C_6H_5SO_3H$

$$n = 5 \times 4 + 1 \times 3 + 5 \times 1 = 28$$

$$\Delta_{SO_3H} = -23{,}4$$

$$\xi_{SO_3H} = 1$$

$$\Delta H_c = -(26{,}05 \times 28 - 23{,}4 \times 1) = -706 \text{ kcal/mol}$$

Scanned with OKEN Scanner

b) acidul nitrobenzensulfonic, $C_6H_4NO_2SO_3H$

$$n = 4 \times 4 + 2 \times 3 + 4 \times 1 = 26$$

$$\Delta_{NO_2} = 13$$

$$\xi_{NO_2} = 1$$

$$\Delta_{SO_3H} = -23{,}4$$

$$\xi_{SO_3H} = 1$$

$$\Delta H_c = -(26{,}05 \times 26 + 13 \times 1 - 23{,}4 \times 1) = -666{,}9 \text{ kcal/mol.}$$

c) fenolul, C_6H_5OH

$$n = 5 \times 4 + 1 \times 3 + 5 \times 1 = 28$$

$$\Delta_{OH} = 3{,}5$$

$$\xi_{OH} = 1$$

$$\Delta H_c = -(26{,}05 \times 28 + 3{,}5 \times 1) = -732{,}9 \text{ kcal/mol}$$

d) nitrobenzenul, $C_6H_5NO_2$

$$n = 5 \times 4 + 1 \times 3 + 5 \times 1 = 28$$

$$\Delta_{NO_2} = 13$$

$$\xi_{NO_2} = 1$$

$$\Delta H_c = -(26{,}05 \times 28 + 13 \times 1) = -742{,}4 \text{ kcal/mol}$$

e) clorbenzenul, C_6H_5Cl

$$n = 5 \times 4 + 1 \times 3 + 5 \times 1 = 28$$

$$\Delta_{Cl} = -6{,}5$$

$$\xi_{Cl} = 1$$

$$\Delta H_c = -(26{,}05 \times 28 - 6{,}5 \times 1) = -722{,}9 \text{ kcal/mol}$$

f) anilina, $C_6H_5NH_2$

$$n = 6 \times 4 + 7 \times 1 = 31$$

$$\Delta_{NH_2} = 6{,}5$$

$$\xi_{NH_2} = 1$$

$$\Delta H_c = -(26{,}05 \times 31 + 6{,}5 \times 1) = -814{,}05 \text{ kcal/mol}$$

g) naftalina

$$n = 10 \times 4 + 8 \times 1 = 48$$

$$\Delta_{Ar-Ar} = -6{,}5$$

$$\xi_{Ar-Ar} = 2$$

$$\Delta H_c = -(26{,}05 \times 48 - 6{,}5 \times 2) = -1237{,}4 \text{ kcal/mol}$$

Scanned with OKEN Scanner

h) antracenul

$$n = 14 \times 4 + 10 \times 1 = 66$$

$$\Delta_{Ar-Al} = -3{,}5$$

$$\xi\Delta_{Ar-Al} = 4$$

$$\Delta H_c = -(26{,}05 \times 66 - 3{,}5 \times 4) = -1\,705{,}3 \text{ kcal/mol}$$

i) antrachinona, $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$

$$n = 12 \times 4 + 2 \times 2 + 8 \times 1 = 60$$

$$\Delta_{Ar-Al} = -3{,}5$$

$$\xi_{Ar-Al} = 4$$

$$\Delta_{CO} = 6{,}5$$

$$\xi_{CO} = 2$$

$$\Delta H_c = -(26{,}05 \times 60 - 3{,}5 \times 4 + 6{,}5 \times 2) = -1\,562 \text{ kcal/mol}$$

Estimarea căldurilor de combustie ale compușilor organici pe baza bilanțului de oxigen. O metodă de calcul a căldurilor de combustie ale compușilor organici se bazează pe faptul că, căldura de combustie molară a oricărei serii omoloage organice este legată printr-o relație liniară de numărul atomilor de oxigen care lipsesc din moleculă și care ar fi necesari pentru arderea completă a substanței la CO_2, H_2O, N_2, HX și SO_2. Acest număr se numește *bilanț de oxigen*.

Pentru un compus de forma $C_mH_nN_pO_qX_rS_t$ bilanțul de oxigen este:

$$\text{Bilanț de oxigen} = 2(m+t) + \frac{(n-r)}{2} - q. \tag{5.99}$$

În seriile omoloage căldura de formare poate fi corelată cu bilanțul de oxigen, dar se preferă folosirea în calcul a căldurii de combustie din următoarele motive:

— căldura de combustie este o proprietate termochimică care se poate măsura direct fiind, deci, mai accesibilă verificării experimentale;

— căldurile de formare au valori numeric mai mici și astfel erorile ce apar în calculul lor sînt mai mari;

— semnul valorii căldurii de formare este, în funcție de alegerea stării de referință, pozitiv sau negativ și pot să apară confuzii datorită faptului că nu totdeauna literatura indică dacă valoarea menționată este căldură absorbită sau căldură degajată.

a) Bilanțul de oxigen servește la calculul căldurii de combustie pe baza următoarei ecuații liniare:

$$-\Delta H_c = \Sigma a_i + x\Sigma b_i \tag{5.100}$$

în care x reprezintă numărul atomilor de oxigen din exterior necesari arderii, așa cum rezultă din bilanțul de oxigen molar;

a_i, b_i — coeficienți proprii fiecărui tip funcțional și reprezintă ordonata la origine, respectiv, panta dreptei în reprezentarea grafică a ecuației (5.100).

Valorile coeficienților a_i și b_i, pentru diferite tipuri funcționale ale compușilor organici, sînt cuprinse în tabelul 5.4.

Scanned with OKEN Scanner

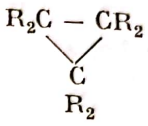
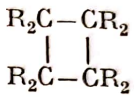
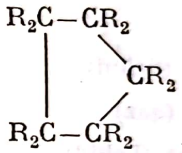
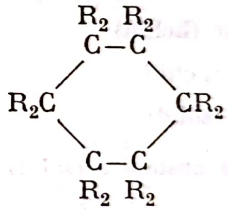
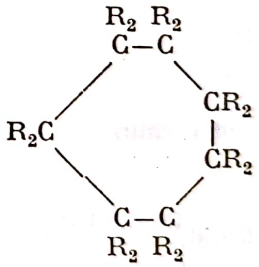
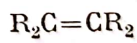
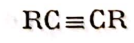
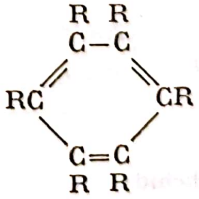
Tabelul 5.4

Coeficienţi ai ecuaţiilor pentru determinarea căldurilor de combustie

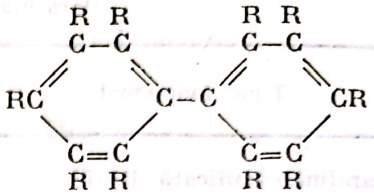
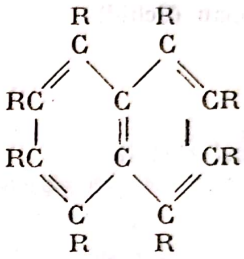
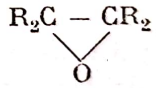
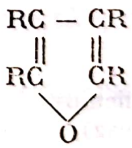
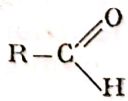
$$\Delta H_c = \Sigma a_i + x\Sigma b_i$$

Parafină normală (lichid) : $a = 5{,}7$; $b = 52{,}08$

Parafină normală (gaz) : $a = 5{,}5$; $b = 52{,}48$

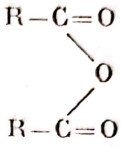
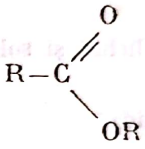
Tipul funcţional	a_i	b_i	Formula compusului
Parafină ramificată (lichid)	− 3,7	+0,09	
Ciclopropan (lichid)	+16,2	−0,13	
Ciclobutan (lichid)	+ 10	+0,11	
Ciclopentan (lichid)	− 1,7	0,00	
Ciclohexan (lichid)	− 7,4	0,00	
Cicloheptan (lichid)	+ 17	−0,99	
Olefină			
normală (lichid)	+ 14,2	−0,01	
normală (gaz)	+ 14,2	0,00	
Acetilenă, normal (lichid)	+ 37,3	0,00	
Benzen			
(lichid)	− 10,1	+0,07	
(gaz)	− 7,0	0,00	
(solid)	− 16,5	0,45	

Tabelul 5.4 (continuare)

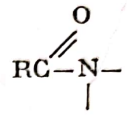
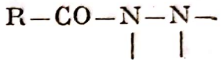
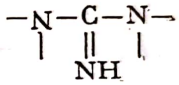
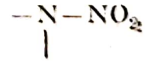
Tipul funcțional	a_i	b_i	Formula compusului
Bifenil (lichid)	− 31	+0,37	
Naftalen (solid)	− 6,1	−0,59	
Alcool			
primar (lichid)	+ 9,2	−0,05	RCH_2OH
primar (gaz)	+ 18,3	−0,24	
secundar (lichid)	+ 4,5	−0,44	$(R_3C)_2CH-OH$
terțiar (lichid)	+ 8,6	−0,95	$(R_3C)_3C-OH$
mixt (lichid)	+ 10,3	−0,63	
mixt (solid)	+ 3,8	+1,27	
Hidroxil aromatic (solid)	+ 7,0	−0,29	
Eter			$R_3C-O-CR_3$
(lichid)	+ 15,5	+0,02	
(gaz)	+28	−0,05	
Etilen-oxid (lichid)	+ 41	−1,05	
Furan (lichid)	+ 35	−1,17	
Peroxid (lichid și solid)	+ 66	+0,09	$R-O-O-R$
Aldehidă			
(lichid)	+ 11,5	−0,09	
(gaz)	+ 21	−0,68	
Cetonă (lichid)	+ 5,5	−0,19	$R-CO-R$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.4 (continuare

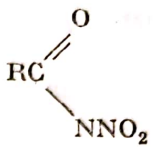
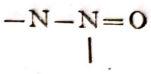
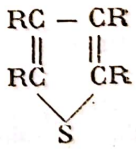
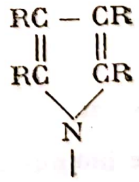
Tipul funcțional	a_f	b_f	Formula compusului
Acid			R—COOH
(lichid)	— 4,7	+0,07	
(solid)	— 3,8	—0,01	
Anhidridă acidă			
(lichid)	+ 9	—0,03	
(solid)	+ 2,4	—0,01	
Ester			
(lichid)	+ 16,1	—0,42	
(solid)	+ 16	—0,62	
Nitril			R—C≡N
(lichid)	+ 9,3	—0,01	
(solid)	+ 9	+0,29	
Izonitril (lichid)	+ 26,6	+0,57	RNC
Grupă imino (lichid și solid)	+ 11,8	—0,02	$R_2C=N$
Amină			
primară (lcihid)	+ 17.7	—0,81	$R_3C—NH_2$
primară (gaz)	+ 18,0	—0,49	
primară (solid)	+ 4	—0,08	
secundară (lichid)	+ 18,3	—0,12	$(R_3C)_2—NH—$
secundară (solid)	0	+0,54	
terțiară (lichid)	+ 20	+0,08	$(R_3C)_3N$
Azidă (lichid și solid)	+ 89	—1.14	RN_3
Hidrazină (solid)	+ 32,5	—0,10	
Compus azoic (solid)	+ 35,4	+0,11	
Compus azoxi (solid)	+ 32	+1,44	

Tabelul 5.4 (continuare)

Tipul funcțional	a_t	b_t	Formula compusului
Amidă			
(lichid)	− 6	+0,57	
(solid)	− 6,0	+0,16	
Imidă (solid)	− 6	+0,45	$(RCO)_2N-$
Hidrazidă (solid)	+ 30	−0,15	
Izocianat (lichid și solid)	+ 26	−0,38	R−NCO
Oximă (solid)	+ 45,3	−0,12	$R_2C=N-OH$
Guanidină (solid)	+ 0,7	−0,46	
Compus nitric			R_3C-NO_2
alifatic (lichid)	+ 88,4	−0,38	
alifatic (solid)	+ 92,8	−0,68	
aromatic (lichid)	+ 97,9	−0,39	
aromatic (solid)	+ 92,2	−0,40	
Compus trinitric-geminal			
(lichid)	+292,2	+0,34	$RC(NO_2)_3$
(solid)	+287,5	−0,59	
Nitrat			R_3C-ONO_2
(lichid)	+129,0	+0,17	
(solid)	+128,1	+0,28	
Nitramină (solid)	+ 94	+0,86	

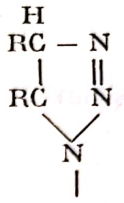
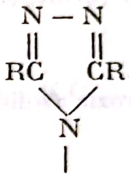
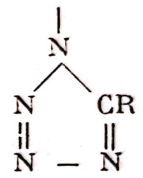
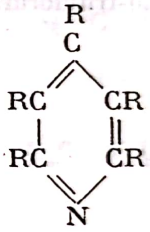
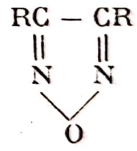
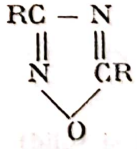
Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.4 (continuare)

Tipul funcțional	a_i	b_i	Formula compusului
Nitramidă (solid)	+101	+0,55	
Nitrozamină (lichid și solid)	+ 56	+1,05	
Compus hitrozic (solid)	+ 21	+1,9	$R_3C-N=O$
Fluor			R_3C-F
(lichid)	+ 10,9	+0,61	
(solid)	+ 14,2	+0,19	
Compus gem-trifluorurat			$R-CF_3$
(lichid)	+ 36,1	−0,44	
Clor (lichid)	− 0,3	−0,32	R_3C-Cl
(solid)	− 11,4	+0,14	
(gaz)	− 1,3	+0,21	
Brom (gaz)	− 8	+0,21	R_3C-Br
Tiol (lichid)	− 32	−0,44	R_3C-SH
Sulfură (lichid)	− 35	+0,22	$R-S-R$
Tiofen (lichid și solid)	− 56	+0;98	
Pirol (lichid și solid)	+ 1,3	−0,03	

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.4 (continuare

Tipul funcțional	a_i	b_i	Formula compusului
1, 2, 3-Triazol (lichid) (solid)	+ 45 + 43	−0,43 −1,42	
1, 2, 4-Triazol (solid)	+ 15	−1,56	
Tetrazol (solid)	+ 49	+0,32	
Piridină (lichid și solid)	+ 14	−0,77	
Furazan (solid)	+ 85,6	+0,02	
Furoxan (solid)	+126,3	−0,06	
1, 2, 4-Oxdiazol (solid)	+ 44	+0,42	
Formare de sare	− 16,1	−	
Formare de hidrat	+ 4,5	−	

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a calcula căldura de combustie a unui compus organic oarecare valorile coeficienților a_i și b_i, caracteristici grupelor funcționale din structura compusului, se adaugă la valorile caracteristice parafinelor normale, care sînt $a = 5{,}7$ și $b = 52{,}08$.

Calcularea sumei coeficienților a_i și b_i se efectuează pe baza următoarelor reguli :

Regula 1. Totdeauna valorile a și b pentru parafinele normale constituie o parte componentă a ecuației oricărui compus organic.

Regula 2. Dacă o catenă este ramificată sau există mai mult de un substituent alchil la o structură ciclică, la ecuație se vor adăuga valorile a și b caracteristice parafinei ramificate.

Regula 3. Dacă în structura moleculei există mai multe grupe funcționale de același fel, coeficientul a se multiplică prin numărul acestor grupe, iar coeficientul b rămîne același ca și pentru o singură grupă (exemplul nr. 1). Fac excepție de la această regulă parafinele normale și cele ramificate.

Regula 4. Sînt cazuri în care o grupă din molecula unui compus poate fi identificată cu două grupe din tabelul 5.4, îndeosebi atunci cînd acestea au caracteristici comune. În astfel de cazuri, pentru găsirea valorilor a și b se alege grupa cea mai complicată sau cea care apare mai tîrziu în tabelul 5.4. De exemplu, formamida poate fi considerată atît ca aldehidă cît și ca amidă, dar din tabel se iau valorile coeficienților grupei amidice, valori care sînt aproximativ egale cu suma valorilor caracteristice grupei carbonil și grupei aminice.

Regula 5. La alegerea coeficienților în funcție de starea fizică a substanței, se iau aceia care corespund stării fizice a substanței considerate.

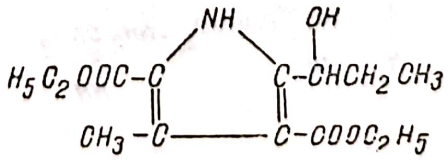
Regula 6. În cazul sărurilor bazelor organice cu acizi anorganici se calculează căldura de combustie a bazei, prin regula generală, care se adaugă la căldura de combustie a acidului anorganic, împreună cu valoarea pentru fiecare legătură sare, obținîndu-se final căldura de combustie a sării (exemplul nr. 2).

Regula 7. Pentru anumite grupe cu azot, la contribuția dată de tabelul 5.4 se adaugă valori suplimentare pentru amină sau hidrazină, atunci cînd s-a format prin substituție o legătură carbon-azot sau azot-azot (exemplul nr. 3).

La calculul căldurii de combustie a unui compus azoic, de tipul Ar—N=N—Ar se includ două contribuții de grupă aminică primară, pe lîngă caracteristicile de grupe azo, aromatică și parafinică.

În exemplele care urmează este ilustrată aplicarea regulilor menționate la calculul căldurilor de combustie ale unor compuși organici.

Exemplul nr. 1. 3,5-Dicarbetoxi—2-(α-hidroxipropil)—4-metilpirol.



$$C_{14}H_{21}NO_5 + 16{,}75\ O_2 \rightarrow 14\ CO_2 + 10{,}5\ H_2O + 0{,}5\ N_2$$

$$x = 33{,}5$$

Scanned with OKEN Scanner

	a_i	b_i	Regula aplicată
1 parafină (lich.)	+ 5,7	+52,08	1
1 parafină ramificată (lich.).	— 3,7	+ 0,09	1
1 alcool secundar (lich.)	+ 4,5	— 0,44	5
2 ester (lich.)	+32,2	— 0,42	3 şi 5
1 pirol (s)	+ 1,3	— 0,03	Fundamentală
	$\Sigma a_i = 40,0$;	$\Sigma b_i = 51,28$	

$$-\Delta H_c = 40 + 51,28 \cdot 33,5 = 1\,758 \text{ kcal/mol}$$

Exemplul nr. 2. Diaminoguanidină, azotat

$$NH_2NHCNHNH_2 \cdot HNO_3$$
$$\|$$
$$NH$$

Conform regulii 6, se calculează întîi căldura de combustie a diaminoguanidinei, a cărei reacție de ardere este următoarea :

$$CH_7N_5 + 2,75\ O_2 \rightarrow CO_2 + 3,5\ H_2O + 2,5\ N_2$$

$$x = 5,5$$

	a_i	b_i	Regula aplicată
1 parafină normală (lich.)	+ 5,7	+52,08	1
1 guanidină (s)	+ 0,7	— 0,46	7
2 hidrazină (s)	+65,0	— 0,10	7
	$\Sigma a_i = 71,4$	$\Sigma b_i = 51,52$	

Căldura de combustie a diaminoguanidinei este :

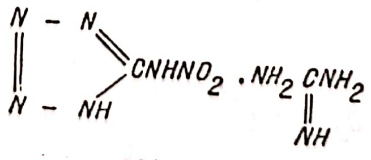
$$-\Delta H_c = 71,4 + 51,52 \cdot 5,5 = 354,8 \text{ kcal/mol}$$

1 legătură sare	—16,1	—	6
1 HNO_3 (lich.)	— 7,2	—	6

Căldura de combustie a diaminoguanidinei azotat este :

$$-\Delta H_c = 331,5 \text{ kcal/mol}$$

Exemplul nr. 3. 5-Nitraminotetrazol, sare de monoguanidină



$$C_2H_7N_9O_2 + 2,75\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 3,5\ H_2O + 4,5\ N_2$$

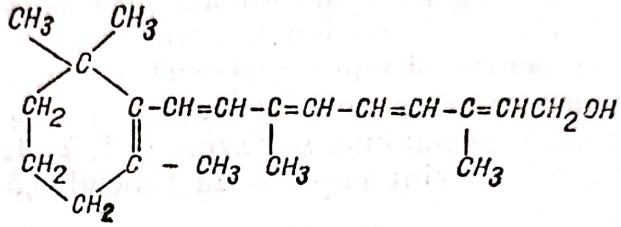
$$x = 5,5$$

Scanned with OKEN Scanner

	a_i	b_i	Regula aplicată
1 parafină (lich.)	+ 5,7	+52,08	1
1 amină primară (lich.)	+17,7	— 0,81	5 și 7
1 guanidină (s)	+ 0,7	— 0,46	4
1 tetrazol (s)	+48,7	+ 0,32	Fundamentală
1 nitramină (s)	+94	+ 0,86	Fundamentală
1 legătură sare	—16,1	—	6
	$\Sigma a_i = 150,7$	$\Sigma b_i = 51,99$	

$$-\Delta H_c = 150,7 + 51,99 \cdot 5,5 = 437 \text{ kcal/mol}$$

Exemplul nr. 4. Vitamina A



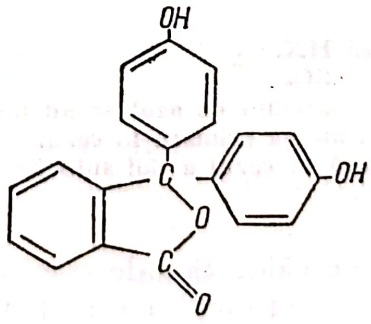
$$C_{20}H_{30}O + 27\ O_2 \rightarrow 20\ CO_2 + 15\ H_2O$$

$$x = 54$$

	a_i	b_i	Regula aplicată
1 parafină normală (lich.)	+ 5,7	+52,08	1
1 parafină ramificată (lich.)	— 3,7	+ 0,09	2
1 ciclohexan (lich.)	— 7,4	0,00	Fundamentală
5 olefină normală (lich.)	+71,0	— 0,01	3
1 alcool primar (lich.)	+ 9,2	— 0,05	5
	$\Sigma a_i = 74,8$	$\Sigma b_i = 52,11$	

$$-\Delta H_c = 74,8 + 52,11 \cdot 54 = 2\,889 \text{ kcal/mol}$$

Exemplul nr. 5. Fenolftaleina



$$C_{20}H_{14}O_4 + 21,5\ O_2 \rightarrow 20\ CO_2 + 7\ H_2O$$

$$x = 43$$

Scanned with OKEN Scanner

	a_i	b_i	Regula aplicată
1 parafină normală (lich.)	+ 5,7	+52,08	1
1 parafină ramificată (lich.)	− 3,7	+ 0,09	2
3 benzen (lich.)	−30,3	+ 0,07	3 și 5
2 hidroxil aromatic (s)	+14,0	− 0,29	3
1 ester (lich.)	+16,1	− 0,42	5
	$\Sigma a_i = 1{,}8$	$\Sigma b_i = 51{,}53$	

$$-\Delta H_c = 1{,}8 + 51{,}53 \cdot 43 = 2\,218 \text{ kcal/mol}$$

Deși lipsesc multe date pentru construirea unei drepte pentru multe tipuri funcționale, se pot obține căldurile de combustie presupunînd că panta dreptei (coeficientul b_i) este egală cu panta pentru cazul parafinelor, adică $b_i = 52{,}08$. În această categorie se încadrează grupele iodură, disulfură, sulfonă, acid sulfonic, tiocianat, izotiocianat, nitrit, diazo și hidroxilamină. Date mai puține există și pentru sisteme carbociclice condensate, ca antracen, fenantren, piren, și pentru unele tipuri de heterocicli, ca chinolină, acridină, fenazină, indol, carbazol, pirimidină, *s*-triazină și 1, 2, 4, 5-tetrazină. Pentru aceste cazuri coeficienții a_i sînt cuprinși în tabelul 5.5.

Tabelul 5.5

Valori ale coeficienților a_i pentru unele tipuri funcționale ($b_i = 52{,}08$)

Tipul funcțional	a_i	Tipul funcțional	a_i
Nitrit (gaz)****	+ 86	Antracen (solid)	−38
Iodură (solid)*	+ 3	Fenantren (solid)	−40
Disulfură (lichid și solid)**	− 96	Piren (solid)	−60
Sulfonă (solid)**	− 6	Chinolină (lichid și solid)	− 2
Acid sulfonic (solid)**	− 59	Acridină (solid)	−16
Tiocianat (lichid)**	− 24	Fenazină (solid)	− 3
Izoticianat (lichid)**	− 18	Indol (lichid și solid)	− 5
Hidroxilamină (solid)***	+ 36	Carbazol (solid)	−15
Grupă diazo (solid)***	+ 69	1, 2, 4, 5-Tetrazină (solid)	+80
Triazină (solid)***	+ 67	Pirimidină (solid)	−30
Tetrazină (solid)***	+ 76	2-Triazină (solid)	−45
Pentazdienă (solid)***	+110		

* La ardere se formează HX.
** La ardere se formează SO_2.
*** Pentru substituenți la atomul de azot se adaugă valorile corespunzătoare grupei legate. Se adaugă valorile pentru amină primară în cazul unui substituent la atomul de azot și valorile pentru amină secundară în cazul a doi substituenți la același atom de azot.
**** Se admite $b_i = 52{,}48$.

Diferența dintre valorile căldurilor de combustie, estimate prin metoda descrisă, și valorile găsite experimental este foarte mică, eroarea fiind cuprinsă între 0,1 și 2%. Cea mai mare deviere de la relația liniară s-a observat, în general, la membrii inferiori ai seriilor omoloage și anume la acei membri cărora le lipsește legătura C—C (metanol, acid formic, formaldehidă, metilamină, tetranitrometan).

Scanned with OKEN Scanner

Ca urmare, metoda prezentată, comunicată de G. R. Handrick, se poate aplica la calculul bilanțului termic în procesele inginerești care cuprind produse noi.

b) O relație simplă pentru determinarea căldurii de combustie pe baza bilanțului de oxigen este *formula lui Roth*:

$$\Delta H_c = -52{,}2x \text{ kcal/mol} \qquad (5.101)$$

c) Pentru unii compuși organici, care ard cu formare de CO_2 (g), H_2O (l) și N_2 (g), în condiții standard, s-au stabilit următoarele corelații care cuprind căldura de combustie și numărul de atomi de oxigen necesari arderii, în afară de aceia din molecula compusului:

Tabelul 5.6

Relații liniare între căldurile de combustie și numărul de atomi de oxigen necesari combustiei, pentru diferite clase de compuși organici

Compuși organici	Relațiile liniare
Parafine	$-\Delta H_c = 52{,}48x + 6$
Monoolefine normale	$-\Delta H_c = 52{,}48x + 20$
Hidrocarburi acetilenice	$-\Delta H_c = 52{,}48x + 43{,}3$
Compuși benzenici	$-\Delta H_c = 52{,}4x$
Amide	$-\Delta H_c = 51{,}8x$
Compuși nitrici (toate tipurile)	$-\Delta H_c = 50{,}3x$

5.4.1.2. Călduri de formare din călduri de neutralizare

Căldurile de formare ale sărurilor organice se pot estima folosind valorile cunoscute ale căldurilor de neutralizare, deosebindu-se următoarele cazuri:

a) Acizii sulfonici ai hidrocarburilor aromatice au proprietăți apropiate de acelea ale acizilor tari (HCl, HNO_3, H_2SO_4), care reacționează cu bazele tari degajînd o cantitate de căldură egală cu 13,7—13,9 kcal/mol. Cunoscînd căldura de neutralizare, ΔH_n, a acizilor sulfonici se pot calcula simplu căldurile de formare ale sărurilor lor.

Astfel, pentru reacția de neutralizare

$$C_6H_5SO_3H + NaOH = C_6H_5SO_3Na + H_2O$$

efectul termic este:

$$\Delta H_n = (\Delta H_f^\circ)_{\text{sare}} + (\Delta H_f^\circ)_{\text{apă}} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{acid}} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{bază}} \qquad (5.102)$$

de unde:

$$(\Delta H_f^\circ)_{\text{sare}} = (\Delta H_f^\circ)_{\text{acid}} + (\Delta H_f^\circ)_{\text{bază}} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{apă}} + \Delta H_n,$$

sau:

$$(\Delta H_f^\circ)_{\text{sare}} = (\Delta H_f^\circ)_{\text{acid}} + (-112{,}7) - (-68{,}38) + \Delta H_n \qquad (5.103)$$

Exemplu

Să se calculeze căldura de formare a nitrobenzen-sulfonatului de sodiu, $C_6H_4NO_2SO_3Na$. Căldura de formare a acidului nitrobenzen-sulfonic este egală cu —139 kcal/mol.

$$(\Delta H_f^\circ)_{\text{sare}} = -139 - 112{,}7 + 68{,}38 - 13{,}7 = -197{,}02 \text{ kcal/mol.}$$

b) În mod analog se pot estima căldurile de formare ale sărurilor acizilor carboxilici, a căror căldură de neutralizare este de —12,9 kcal/mol.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu

Să se calculeze căldura de formare a benzoatului de sodiu, C_6H_5COONa. Căldura de formare a acidului benzoic este de —87,8 kcal/mol.

$$(\Delta H_f^\circ)_{sare} = -87{,}8 - 112{,}7 + 68{,}38 - 12{,}9 = -145{,}02 \text{ kcal/mol.}$$

c) Grupa hidroxil fenolic are caracter slab acid, căldura sa de neutralizare fiind egală cu 1,3 kcal/mol. Cunoscînd această valoare se pot estima căldurile de formare ale fenolaților și naftolaților.

Exemplu

Să se calculeze căldura de formare a fenolatului de sodiu, C_6H_5ONa. Căldura de formare a fenolului este de —41,5 kcal/mol.

$$(\Delta H_f^\circ)_{fenolat} = -41{,}5 - 112{,}7 + 68{,}38 + 1{,}3 = -84{,}52 \text{ kcal/mol.}$$

d) Aminele aromatice sînt baze slabe. Neutralizarea lor cu acizi minerali are loc cu degajare de căldură. Cunoscînd valoarea de aproximativ —9,11 kcal/mol a acestui efect termic, se poate determina căldura de formare a sării rezultate.

Exemplu

Să se calculeze căldura de formare a clorhidratului de anilină, știind că valorile căldurilor de formare ale anilinei și acidului clorhidric sînt 7,20 și, respectiv, —22 kcal/mol.

$$(\Delta H_f^\circ)_{clorhidrat} = 7{,}20 - 22 - 9{,}11 = -23{,}91 \text{ kcal/mol.}$$

5.4.1.3. Călduri de formare prin contribuții de grup

Metoda de estimare a căldurilor de formare ale compușilor organici pe baza contribuțiilor de grup, dezvoltată de Verma și Doraiswamy, face uz de ecuații liniare care oglindesc dependența de temperatură a căldurilor de formare ale grupelor componente:

$$(\Delta H_f^\circ)_T = A + BT, \tag{5.104}$$

în care: A și B sînt constante caracteristice grupelor.

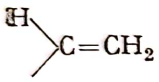
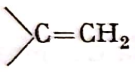
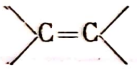
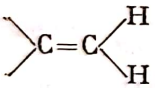
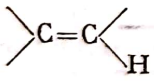
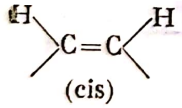
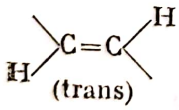
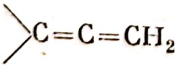
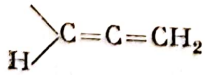
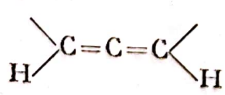
Căldurile de formare ale diverselor grupe din structura unui compus, calculate cu relația (5.104), servesc la calculul căldurii de formare a compusului pe baza următoarei ecuații empirice:

$$(\Delta H_f^\circ)_{T\ compus} = \Sigma(\Delta H_f^\circ)_{T\ grupe\ componente} + \Sigma \text{ corecții, dacă sînt.} \tag{5.105}$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.7

Valorile constantelor A și B pentru hidrocarburi alifatice

Grupa	300—850°K		850—1 500°K	
	A	$B \times 10^2$	A	$B \times 10^2$
$-CH_3$	— 8,948	—0,436	—12,800	0,000
$-CH_2-$	— 4,240	—0,235	— 6,720	0,090
$-CH<$	— 1,570	0,095	— 2,200	0,172
$-C-$ [a]	— 0,650	0,425	0,211	0,347
$=CH_2$	7,070	—0,295	4,599	—0,0114
$-C\equiv$	27,276	0,036	27,600	—0,010
$\equiv CH$ [b]	27,242	—0,046	27,426	—0,077
$=C=$	33,920	—0,563	33,920	—0,563
	16,323	—0,437	12,369	0,128
	16,725	—0,150	15,837	0,038
	29,225	0,415	30,129	0,299
	20,800	—0,100	19,360	0,080
	20,100	0,000	19,212	0,102
 (cis)	19,088	—0,378	17,100	0,000
 (trans)	18,463	—0,211	16,850	0,000
	51,450	—0,050	50,200	0,100
	50,163	—0,233	48,000	0,000
	54,964	0,027	53,967	0,133

a Domenii de temperatură: 300—1 100°K și 1100—1 500°K.
b Domenii de temperatură: 300—600°K și 600—1 500°K.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.8

Valorile constantelor *A* și *B* pentru grupe de hidrocarburi aromatice

Grupa	300—750°K		750—1 500°K	
	A	*B* × 10²	*A*	*B* × 10²
HC<	3,768	—0,167	2,616	—0,016
—C<	5,437	0,037	5,279	0,058
↔C<	4,208	0,092	4,050	0,100

S-au examinat astfel de relații pentru o mare varietate de hidrocarburi și structuri de nehidrocarburi, în intervalul de temperatură 300—1 500°K. Valorile constantelor *A* și *B*, pentru diferite tipuri de grupe, diferă în intervalul de temperatură menționat pe domeniile :

300—850°K și 850—1 500°K sau

300—750°K și 750—1 500°K.

Valorile constantelor *A* și *B*, pentru diferite grupe, pe cele două domenii specificate sînt cuprinse în tabelele (5.7—5.15).

Tabelul 5.9

Valorile constantelor *A* și *B* pentru ramificări în catene parafinice

Grupa	300—750°K		750—1 500°K	
	A	*B* × 10²	*A*	*B* × 10²
Catenă laterală cu 2 sau mai mulți atomi de C	0,800	0,000	0,800	0,000
3 grupe —CH<				
— adiacente	—1,200	0,000	...	...
Grupe —CH<				
și —C<				
adiacente	0,600	0,000	0,600	0,000

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.10

Valorile constantelor *A* și *B* pentru ramificări în cicloparafine

Grupa	300—850°K		850—1 500° K	
	A	*B* × 10²	*A*	*B* × 10³
Ramificarea în cicluri de șase membri				
Ramificare simplă	0,00	0,00	2,85	—0,40
Ramificare dublă				
poziția 1, 1	1,10	0,45	—0,40	0,00
poziția 1, 2-cis	3,05	—1,09	1,46	—0,13
poziția 1, 2-trans	—0,90	—0,60	—1,50	0,00
cis-1, 3	0,00	—1,00	—2,60	0,00
trans-1, 3	0,00	—0,16	2,80	—0,32
cis-1, 4	0,00	—0,16	2,80	—0,32
trans-1, 4	0,00	—1,00	—2,60	0,00
Ramificarea în cicluri de cinci membri				
Ramificare simplă	0,00	0,00	1,40	—0,20
Ramificare dublă				
poziția 1,1	0,30	0,00	1,90	—0,25
cis-1,2	0,70	0,00	0,00	0,00
trans-1,2	—1,10	0,00	—1,60	0,00
cis-1,3	—0,30	0,00	0,15	0,00
trans-1,3	—0,90	0,00	—1,40	0,00

Tabelul 5.11

Valorile constantelor *A* și *B* pentru ramificări în hidrocarburi aromatice

Grupa	300—850°K		850—1 500°K	
	A	*B* × 10²	*A*	*B* × 10³
Ramificare dublă				
poziția 1, 2	0,85	0,03	0,85	0,03
poziția 1, 3	0,56	—0,06	0,56	—0,06
poziția 1, 4	1,00	—0,14	1,40	—0,12
Ramificare triplă				
poziția 1, 2, 3	2,01	—0,07	1,50	0,00
poziția 1, 2, 4	1,18	—0,25	1,50	—0,10
poziția 1, 3, 5	1,18	—0,25	1,80	—0,08

Tabelul 5.12

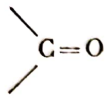
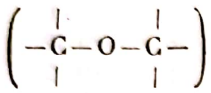
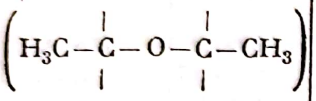
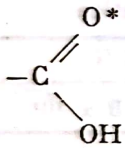
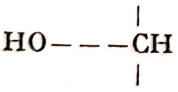
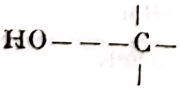
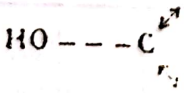
Valorile constantelor *A* și *B* pentru corecțiile de formare a ciclurilor

Grupa	300—750°K		750—1 500°K	
	A	*B* × 10³	*A*	*B* × 10³
Ciclu de ciclo-parafină—C_3	24,850	—0,240	24,255	—0,174
Ciclu de ciclo-parafină—C_4	19,760	—0,440	17,950	—0,231
Ciclu de ciclo-parafină—C_5	7,084	—0,552	4,020	—0,140
Ciclu de ciclo-parafină—C_6	0,378	—0,382	— 4,120	0,240

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.13

Valorile constantelor *A* şi *B* pentru grupe care conţin oxigen

Grupa	300—850°K		850—1 500°K		Temperatura cea mai ridicată, °K
	A	*B* × 10²	*A*	*B* × 10²	
	—31,505	0,007	—32,113	0,073	1 500
—O—	—24,200	0,000	—24,200	0,000	1 000
					
—O—	—30,500	0,000	—30,500	0,000	1 000
					
	—21,705	0,030	—21,600	0,020	1 500
—CHO*	—29,167	—0,183	—30,500	0,000	1 000
	—94,488	—0,063	—94,880	0,000	1 500
	Contribuţia grupei —OH				
HO——————CH_3	—32,207	—0,259	—37,993	—0,136	1 000
HO——————CH_2—	—40,415	—0,267	—41,265	—0,116	1 000
	—43,200	—0,200	—43,330	—0,143	1 000
	—46,850	—0,250	—47,440	—0,146	1 000
	—44,725	—0,125	—45,220	—0,021	1 000

* Domenii de temperatură : 300—700°K şi 750—1 500°K.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.14

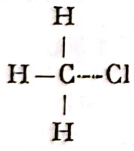
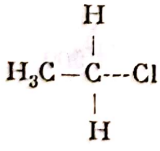
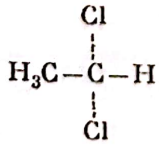
Valorile constantelor *A* și *B* pentru grupe care conțin azot sau sulf

Grupa		300—750°K		750—1 500		Temperatura cea mai ridicată, °K
		A	*B* × 10²	*A*	*B* × 10²	
$-NO_2$	(alifatic)	— 7,813	—0,043	— 9,250	0,143	1 500
$-C\equiv N$		36,580	0,080	37,170	0,000	1 000
$-NH_2$	alifatic	3,832	—0,208	2,125	0,002	1 500
$=NH$		13,666	—0,067	12,267	0,133	1 500
$\equiv N$		18,050	0,300	18,050	0,300	1 500
$-NH_2$	aromatic*	— 0,713	—0,188	— 1,725	0,000	1 000
$=NH$		9,240	—0,250	8,460	—0,140	1 000
$\equiv N$		18,890	0,110	16,200	0,250	1 000
SH**		—10,580	—0,080	—	—	1 000
—S—**		— 4,725	0,160	—	—	1 000

* Domenii de temperatură: 300—600°K și 600—1 000°K;
** Domenii de temperatură: 300—1 000°K.

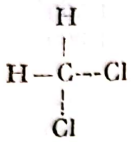
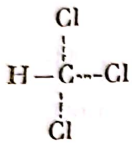
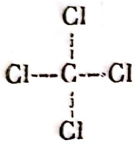
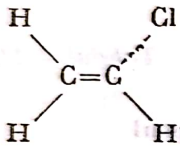
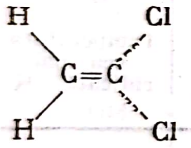
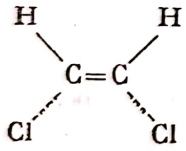
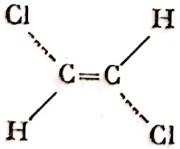
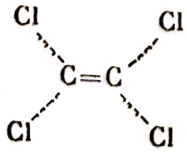
Tabelul 5.15

Valori ale constantelor *A* și *B* pentru grupe care conțin halogeni

Grupa	300—750°K		750—1 500°K		Temperatura cea mai ridicată, °K
	A	*B* × 10²	*A*	*B* × 10²	
	— 9,322	—0,045	— 9,475	—0,025	1 000
	—10,007	—0,033	—10,438	0,029	1 000
	—14,780	—0,040	—14,780	—0,040	1 500

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.15 (continuare)

Grupa	300—750°K		750—1 500°K		Temperatura cea mai ridicată, °K
	A	*B* × 10²	*A*	*B* × 10²	
	—13,222	—0,029	—13,222	—0,029	1 500
	— 6,684	—0,033	— 6,684	—0,033	1 500
	— 6,400	— 0,050	— 6,400	—0,050	1 500
	— 7,622	0,029	— 7,390	0,000	1 500
	— 6,171	— 0,029	— 6,171	—0,029	1 500
 (cis-1,2)	— 5,916	0,071	— 5,386	—0,007	1 500
 (trans-1,2)	— 6,532	0,233	— 5,480	0,106	1 500
	— 6,047	0,236	—6,047	0,236	1 500

Scanned with OKEN Scanner

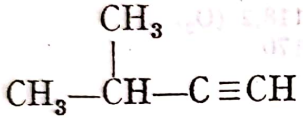
Exemple

1. Să se determine căldura de formare a toluenului, pentru domeniul temperaturilor mai joase,

Grupa	Nr. grupe	A	$B \times 10^2$
HC<	5	18,840	—0,835
—C<	1	5,437	0,037
—CH_3	1	—8,948	—0,436
		15,329	—1,234

$$(\Delta H_f^\circ)_T = 15{,}329 - 1{,}234 \times 10^{-2}\, T.$$

2. Să se calculeze căldura de formare a 3-metil—1-butin-ului pentru domeniul temperaturilor mai joase.



Grupa	Nr. grupe	A	$B \times 10^2$
CH_3—	2	—17,896	—0,872
—CH<	1	— 1,570	—0,095
—C≡	1	27,276	0,036
HC≡	1	27,242	—0,046
		35,052	—0,787

$$(\Delta H_f^\circ)_T = 35{,}052 - 0{,}787 \times 10^{-2}\, T.$$

Metoda prezentată permite estimarea căldurii de formare funcție de temperatură pentru hidrocarburi și alți compuși, dar nu se aplică la esteri, anhidride, fluoruri, bromuri, ioduri și compuși conjugați.

Erorile de calcul sînt mici, aproximativ 1,8%, dar cresc în cazul valorilor mici ale căldurilor de formare, cînd metoda se aplică cu unele rezerve.

În cazurile în care metoda nu se poate aplica datorită lipsei de date pentru anumite structuri, se poate calcula căldura de formare ca funcție continuă de temperatură cu ecuația :

$$(\Delta H_f^\circ)_T = (\Delta H_f^\circ)_{298} + \int_{298}^{T} C_p^\circ\,(\text{compus})\ dT - \Sigma \int_{298}^{T} C_p^\circ\ (\text{elem.})\ dT \qquad (5.106)$$

5.4.1.4. Călduri de formare din energii de legătură

Căldura de formare a moleculelor din atomi este, în primă aproximație, o proprietate aditivă. Metoda bazată pe ipoteza sumării energiilor de legătură ale unui compus în scopul estimării căldurii sale de formare este cu totul aproximativă, rezultatele deosebindu-se uneori destul de mult de cele experimentale. Compușii aromatici, care manifestă diferite grade de rezonanță, sînt mai stabili și, deci, mai săraci în energie. Pentru estimarea căldu-

Scanned with OKEN Scanner

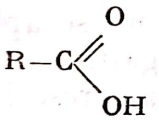
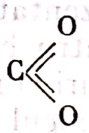
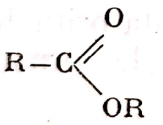
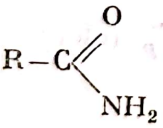
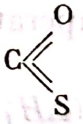
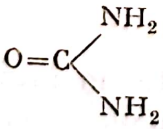
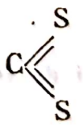
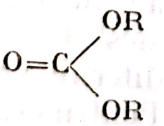
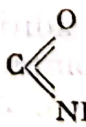
Tabelul 5.16

Energii de legătură

Legătura	Energia, kcal/mol	Legătura	Energia, kcal/mol
H—H	103,4	C—I	45,5
C—C	58,6	N—F	68,8
N—N	20,0	N—Cl	38,4
O—O	34,9	O—F	58,6
S—S	63,8	O—Cl	49,3
F—F	63,5	S—Cl	66,1
Cl—Cl	57,8	S—Br	57,2
Br—Br	46,1	C=C	100
I—I	36,2	C≡C	123
C—H	87,3	C=O	142 (formaldehidă)
N—H	83,7	C=O	149 (alte aldehide)
O—H	110,2	C=O	152 (cetone)
S—H	87,5	C=N	94
C—N	48,6	C≡N	144 (HCN)
C—O	70,0	C≡N	150 (alte cianuri)
C—S	54,5	C=S	103
C—F	107,0	O=O	118,2 (O_2)
C—Cl	66,5	N≡N	170
C—Br	54,0		

Tabelul 5.17

Energii de rezonanţă

Compuşii	Structura	Energia de rezonanţă, kcal/mol	Compuşii	Structura	Energia de rezonanţă, kcal/mol
Acizi		28	Bioxid de carbon		33
Esteri		24	Oxid de carbon	C=O	58
Amide		21	Oxisulfură de carbon		20
Uree		37	Bisulfură de carbon		11
Dialchil carbonaţi		42	Alchil cianaţi		7
			Benzen		39

Scanned with OKEN Scanner

rilor lor de formare, la suma energiilor de legătură (tabelul 5.16) trebuie să se adauge și energiile de rezonanță corespunzătoare (tabelul 5.17) ; de asemenea, se procedează astfel și pentru alți compuși, cu moleculele stabilite prin rezonanță.

5.4.2. ESTIMAREA CAPACITĂȚILOR CALORICE

Ecuațiile empirice de forma (5.20) exprimă variația capacității calorice cu temperatura, iar coeficienții a, b și c se găsesc tabelați pentru un mare număr de compuși organici. În lipsa acestor valori, se pot determina capacitățile calorice ale solidelor și lichidelor din călduri atomice, cu relația lui Kopp :

$$C_p = \Sigma C_i n_i, \text{ J/mol grd sau cal/mol·grd} \qquad (5.107)$$

unde : C_i este căldura atomică a elementului i, în J/atom-g·grd sau cal/atom-g·grd ;

n_i — numărul atomilor de același fel din moleculă.

Căldurile atomice ale unor elemente sînt cuprinse în tabelul 5.18.

Tabelul 5.18

Căldurile atomice ale unor elemente

Căldura atomică	Unit. de măs.	Elementele									
		C	H	N	B	Be	O	Si	F	S	P
Pentru substanțe solide	cal.	7,53	9,62	11,30	11,72	15,90	16,74	20,08	20,92	22,59	23,01
	J	1,8	2,3	2,7	2,8	3,8	4,0	4,8	5,0	5,4	5,5
Pentru substanțe lichide	cal.	11,72	17,90	—	19,66	—	25,10	24,27	29,29	30,96	29,29
	J	2,8	4,3	—	4,7	—	6,0	5,8	7,0	7,4	7.0

Conform regulii lui Dulong și Petit, căldura atomică a elementelor solide cristalizate este constantă și egală cu 6,2 cal/atom-g·grd. Această regulă se aplică satisfăcător elementelor cu greutate atomică mai mare de 40 și la temperaturi de peste 20°C ; elementele mai ușoare au căldura atomică mai mică de 6,2 cal/atom-g·grd.

Căldurile atomice cresc cu temperatura, tinzînd, pentru toate elementele, spre valoarea de 6,2 cal/atom-g·grd și scad cu micșorarea temperaturii, tinzînd spre zero cînd temperatura se apropie de zero absolut, în cazul cristalelor perfecte.

Pentru hidrocarburile aromatice și pentru hidrocarburile alifatice din seriile C_nH_{2n} și $C_nH_{2\pm n_2}$, în stare solidă sau lichidă, se poate calcula capacitatea calorică molară cu ecuația lui Șelest :

$$C = n \cdot 0{,}993 \left(\ln \frac{T}{98{,}1} + 1 \right), \text{ cal/mol·grd,} \qquad (5.108)$$

Scanned with OKEN Scanner

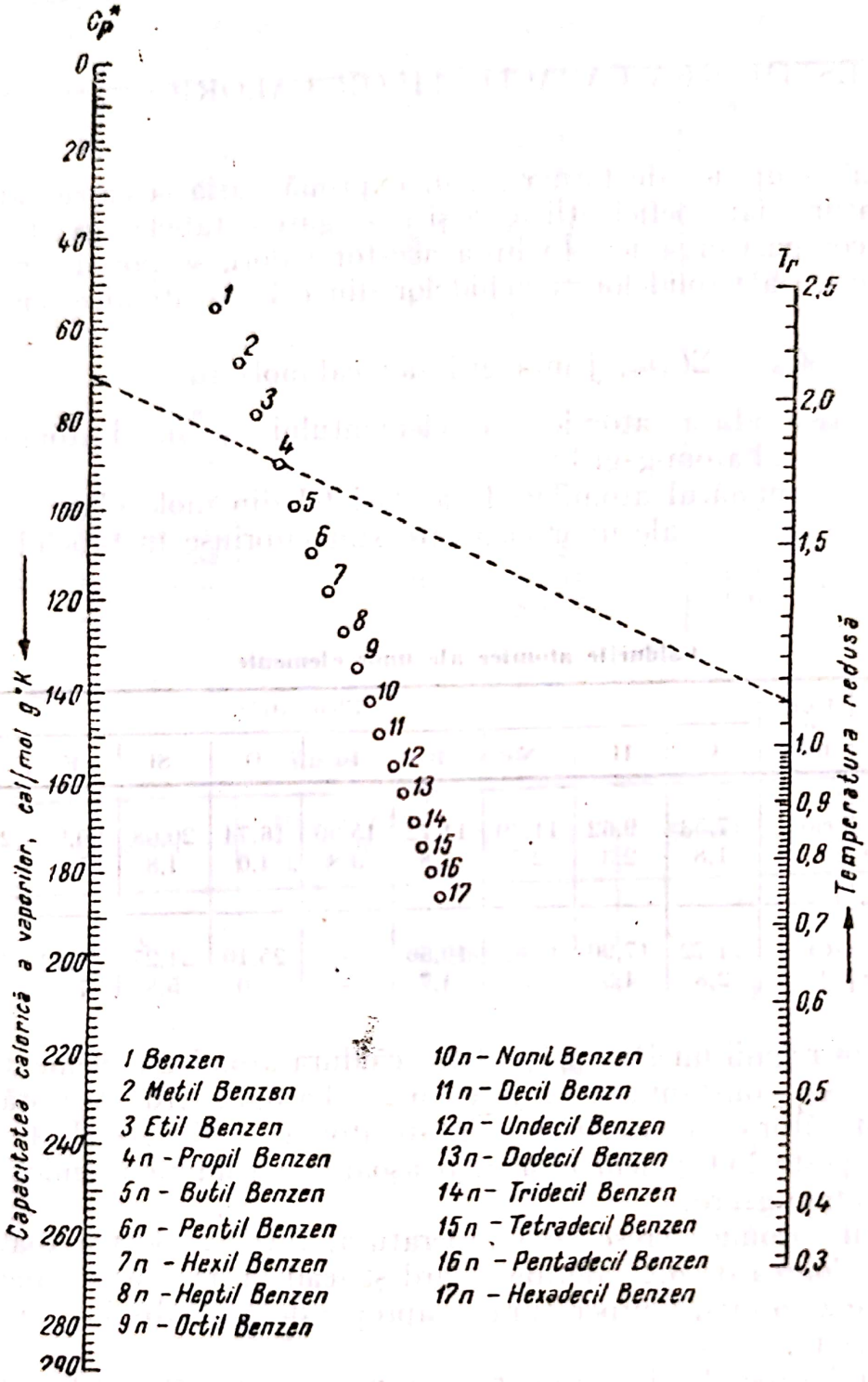


Fig. 5.3. Capacitățile calorice ale unor alchil-benzeni în stare de vapori

Scanned with OKEN Scanner

unde : n este numărul atomilor din moleculă ;
T — temperatura absolută, în °K.

Capacitățile calorice ale amestecurilor de gaze se calculează cu relația :

$$\bar{C}_p = \Sigma y_i C_{pi}, \tag{5.109}$$

unde : $\bar{C}_p$ este capacitatea calorică molară a amestecului de gaze, în J/mol·grd sau cal/mol·grd ;
y_i — fracția molară a componentului i ;
C_{pi} — capacitatea calorică molară a componentului i, în J/mol·grd. sau cal/mol·grd.

Capacitățile calorice ale soluțiilor se pot estima pe baza regulii de aditivitate :

$$C = \Sigma g_i C_i, \tag{5.110}$$

unde : g_i este fracția de masă a componentului i ;
C_i — capacitatea calorică a componentului i, în J/kg·grd.

Capacitățile calorice ale unor alchil-benzeni în stare de vapori se pot estima folosind nomograma din figura 5.3.

5.4.3. ESTIMAREA ENTROPIEI

5.4.3.1. Estimarea entropiei prin contribuții de grup

Metoda propusă de Rihani și Doraiswamy permite determinarea entropiei compușilor organici funcție de temperatură, pe intervalul 300—1 000°K. Examinarea valorilor entropiilor comunicate în literatură a evidențiat următoarea dependență a entropiei de temperatură :

$$S^\circ = A' + B'T \tag{5.111}$$

Scrisă în termeni ai grupelor componente, ecuația devine :

$$S^0 = A' + B'T = \Sigma S^\circ_{grupe} + RT \ln \sigma - RT \ln \eta = \\ = \Sigma (A + BT)_{grupe} + RT \ln \sigma - RT \ln \eta \tag{5.112}$$

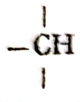
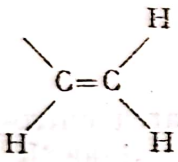
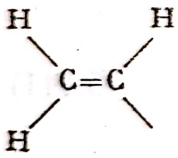
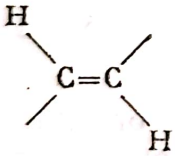
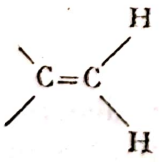
în care : σ reprezintă numărul de simetrie, definit ca numărul de orientări spațiale identice pe care o moleculă le poate presupune prin rotația rigidă completă în jurul oricărei axe ;
η — numărul izomerilor optici ;
A și B — constante ale grupelor.

Semnul termenului în η este opus semnului termenului în σ, deoarece acest prim termen mărește numărul orientărilor posibile, în timp ce simetria scade acest număr.

Constantele A și B, caracteristice diferitelor grupe ale compușilor organici, au valori diferite pentru cele două domenii de temperatură : 300—550°K și 550—1 000°K (tabelele 5.19—5.26).

Scanned with OKEN Scanner

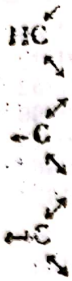
Valorile constantelor *A* şi *B* pentru grupe de hidrocarburi alifatice

Grupa	300—550°K		550—1 000°K	
	A	*B*	*A*	*B*
$-CH_3$	21,58	−0,66 536	24,21	−0,66951
$-CH_2-$	4,21	0,01721	5,83	0,01434
	−16.10	−0,10926	−17,63	−0,10878
	−40,45	−2,16592	−42,29	−2,16510
$=CH_2$	21,57	−1,35716	23,09	−1,36006
	27,72	0,71370	29,88	0,70868
	11,00	0,02080	9,79	0,02122
	7,40	0,02770	9,01	0,02241
	7,46	0,02670	10,01	0,02119
$\equiv CH$	19,49	−0,66990	22,05	−0,67500
$\equiv C-$	7,54	1,37563	7,02	1,37615

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.20

Valorile constantelor *A* și *B* pentru grupe de hidrocarburi aromatice

Grupa	300—550°K		550—1 000°K	
	A	*B*	*A*	*B*
	7,40	—0,80886	8,09	—0,81030
	—7,12	3,42296	— 8,20	3,42352
	3,62	—3,10406	10,40	—3,02143

Tabelul 5.21

Valorile constantelor *A* și *B* pentru ramificarea în nucleu aromatice

Natura ramificării	300—550°K		550—1 000°K	
	A	*B*	*A*	*B*
Ramificare dublă				
poziția 1, 2	—4,35	—3,54810	—1,84	—3,55138
poziția 1, 3	—2,71	—3,55006	—0,26	—3,55255
poziția 1, 4	—4,35	—3,54810	—1,84	—3,55138
Ramificare triplă				
poziția 1, 2, 4	—5,56	—9,27496	—0,00	—9,28075
poziția 1, 2, 3	—6,53	—9,27562	—2,29	—9,27995
poziția 1, 3, 5	—7,04	—9,27770	—3,66	—9,28009

Tabelul 5.22

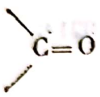
Valorile constantelor *A* și *B* pentru formare de ciclu și ramificare în cicloalcani

Natura ciclului sau ramificării	300—550°K		550—1 000°K	
	A	*B*	*A*	*B*
Ciclu de 3 membri	31,02	—3,44661	30,27	—3,46349
Ciclu de 4 membri	28,88	—3,99176	26,32	—4,00975
Ciclu de pentan	28,47	—4,13747	20,39	—4,12312
Ciclu de hexan	19,24	—3,55946	12,54	—3,54124
Ramificare simplă în ciclu de pentan	5,37	4,92735	5,88	4,92815
Ramificare dublă în ciclu de pentan	0,07	4,34906	— 0,67	4,35353
Ramificarea simplă în ciclu de hexan	6,65	4,34750	3,24	4,35867
Ramificare dublă în ciclu de hexan	3,63	3,79147	1,64	3,79049

Scanned with OKEN Scanner

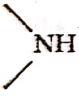
Tabelul 5.23

Valorile constantelor *A* și *B* pentru grupe care conțin oxigen

Grupa	300—550°K		550—1 000°K	
	A	*B*	*A*	*B*
—OH (primar)	26,37	0,69658	27,57	0,69360
—OH (secundar)	27,16	1,50718	30,71	1,50140
—OH (terțiar)	29,74	4,24772	32,78	4,24252
—OH (fenolic)	26,37	0,69658	27,57	0,69360
—O—	6,15	0,00552	6,41	0,00713
—CHO	28,74	0,71408	32,47	0,69967
=CO	25,52	0,02074	29,26	0,01373
	10,95	0,01690	11,98	0,01366
	43,17	0,05578	54,01	0,58931
	18,50	1,91816	20,96	1,91464

Tabelul 5.24

Valorile constantelor *A* și *B* pentru grupe care conțin azot

Grupa	300—550°K		550—1 000°K	
	A	*B*	*A*	*B*
—C≡N	23,19	—0,66589	27,25	—0,67364
—N≡C	24,72	—1,47636	26,97	—1,48192
$-NH_2$	25,06	0,70276	27,40	0,69804
	6,87	1,38240	5,89	1,38248
	—18,10	2,06924	—14,81	2,06340
$-NO_2$	32,02	0,70664	34,37	0,70178

Tabelul 5.25

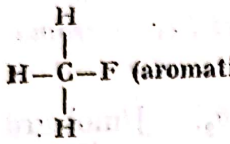
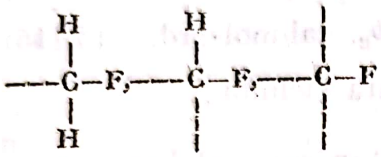
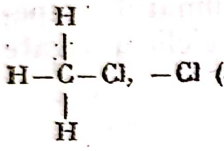
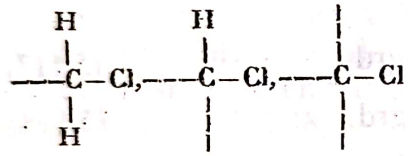
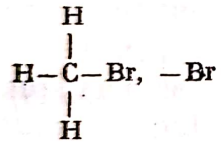
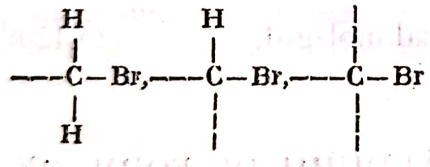
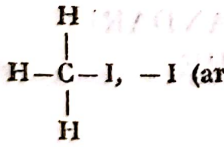
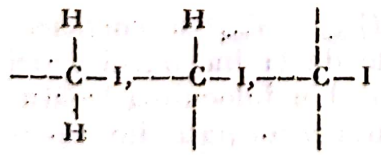
Valorile constantelor *A* și *B* pentru grupe care conțin sulf

Grupa	300—550°K		550—1 000°K	
	A	*B*	*A*	*B*
—SH	28,58	0,70132	31,44	0,69531
—S—	11,15	0,01391	11,37	0,01059
—S—S—	16,55	0,02888	21,54	0,01786
	19,40	1,92356	24,02	1,91585

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6

Valorile constantelor *A* și *B* pentru grupe care conțin halogeni

Grupa	300—550°K		550—1 000°K	
	A	*B*	*A*	*B*
	23,79	0,69184	24,19	0,69066
	23,99	—0,68064	24,41	0,68097
	25,32	0,69496	26,62	0,69143
	24,40	—0,67494	26,81	—0,67958
	29,61	0,69277	29,09	0,69237
	27,14	—0,67440	30,18	—0,67985
	31,23	0,69326	31,84	0,69170
	28,20	—0,67155	32,94	—0,68037

Scanned with OKEN Scanner

a. *Parafine normale solide.*

$$S^\circ_{29} = 75{,}31 + 24{,}27n, \text{ J/mol·grd}; \quad (5.113)$$

$$S^\circ_{298} = 18{,}0 + 5{,}8n, \text{ cal/mol·grd}, \quad (5.114)$$

unde: n este numărul atomilor de carbon din moleculă.

b. *Parafine lichide, inclusiv cele ramificate, hidrocarburi ciclice și aromatice, inclusiv cele cu catene laterale.*

$$S^\circ_{298} = 104{,}60 + 32{,}22n - 18{,}83(r-2) + 81{,}59p_1 + 110{,}88p_2, \text{ J/mol·grd} \quad (5.115)$$

$$S^\circ_{298} = 25{,}0 + 7{,}7n - 4{,}5(r-2) + 19{,}5p_1 + 26{,}5p_2, \text{ cal/mol·grd}. \quad (5.116)$$

unde: n este numărul atomilor de carbon din afara ciclului;
p_1 — numărul grupelor fenil;
p_2 — numărul ciclurilor saturate (ciclopentan sau ciclohexan);
r — numărul de ramificări în catena liniară sau numărul grupelor de hidrocarburi (alifatice, aromatice sau ciclice) legate la atomul de carbon al catenei alifatice.

Exemplu — Pentru trifenilmetan, $n = 1$, $r = 3$, $p_1 = 3$
Pentru *t*-butil-benzen, $n = 4$, $r = 4$, $p_1 = 1$.

c. *Parafine normale în stare gazoasă.*

$$S^\circ_{298} = 142{,}3 + 41{,}8\ n, \text{ J/mol·grd}; \quad (5.117)$$

$$S^\circ_{298} = 34{,}0 + 10{,}0\ n, \text{ cal/mol·grd}, \quad (5.118)$$

unde: n este numărul atomilor de carbon din moleculă.

d. *Substanțe organice solide.*

$$S^\circ_{29\,s} = 4{,}6\ C_p \text{ J/mol·grd} = 1{,}1\ C_p, \text{ cal/mol·grd} \quad (5.119)$$

e. *Substanțe organice lichide*

$$S^\circ_{29\,l} = 5{,}9\ C_p \text{ J/mol·grd} = 1{,}4\ C_p, \text{ cal/mol·grd}. \quad (5.120)$$

5.4.4. CALCULUL APROXIMATIV AL CĂLDURII DE FORMARE, CAPACITĂȚII CALORICE ȘI ENTROPIEI STANDARD PENTRU SUBSTANȚELE ORGANICE ÎN STARE DE GAZ IDEAL

Calculul se bazează pe valorile mărimilor $\Delta H^\circ_{f,298}$, S°_{298} și coeficienților a, b și c din ecuația (5.20), pentru substanțele de la începutul seriei omoloage corespunzătoare, la care se aduc corecții pentru înlocuirea legăturilor simple cu legături duble sau triple, alungirea catenei formate din atomi

Scanned with OKEN Scanner

de carbon etc., făcînd uz de tabelele (5.27—5.31) și efectuînd următoarele etape de calcul:

a. Se alege substanța de la care se va porni calculul, astfel încît aceasta să conducă, *printr-un număr minim de substituiri ipotetice*, la substanța cercetată. Tabelul 5.27 cuprinde $\Delta H^\circ_{f,298}$, S°_{298} și coeficienții *a*, *b* și *c* necesari calculului mărimii C_p—, pentru principalele substanțe care pot servi ca puncte de plecare în efectuarea calculului.

Schema de calcul, prezentată în continuare pentru estimarea $\Delta H^\circ_{f,298}$, se aplică în mod analog la calculul entropiei și capacității calorice.

b. Prin introducerea succesivă a grupelor $-CH_3$ în structura substanței de plecare se construiește scheletul carbonat al compusului, avînd în vedere faptul că introducerea de halogeni, grupe alcoolice, carboxilice și a altor grupe funcționale este posibilă *numai înlocuind* una sau mai multe grupe $-CH_3$. La început se recomandă să se construiască catena de bază, apoi catenele laterale cele mai lungi. Pentru fiecare grupă $-CH_3$ introdusă se introduc corecțiile la mărimea de bază $\Delta H^\circ_{f,298}$, cuprinse în tabelul 5.27.

c. La introducerea corecțiilor pentru grupele $-CH_3$ se face deosebirea între substituțiile *primare* și *secundare* ale atomilor de hidrogen cu grupe $-CH_3$.

Prin *substituție primară* se înțelege introducerea unei singure grupe $-CH_3$ în locul unui atom de hidrogen de la atomul de carbon dat al substanței de plecare. Astfel, de exemplu, în CH_4, CH_3NH_2, $HCONH_2$ se poate face numai cîte o singură substituție primară; în $(CH_3)_2NH$ două, iar în $(CH_3)_3N$ trei. Substituțiile primare în dimetilamină și trimetilamină sînt echivalente; substituțiile primare ale hidrogenului cu $-CH_3$ în ciclopentan, benzen și naftalină sînt neechivalente. Pentru fiecare din acestea se fac anumite corecții (tabelul 5.28).

Introducerea unei a doua grupe $-CH_3$ la unul și același atom de carbon constituie *substituția secundară*.

Pentru a determina corecțiile corespunzătoare trebuie să se cunoască așa-numitele „numere tip" ale atomului de carbon la care are loc substituția (atomul *A*) și atomului de carbon vecin (atomul *B*). Dacă există mai mulți astfel de atomi de carbon vecini cu atomul *A*, se introduce corecția pentru numărul tip *maxim*. Numărul tip se determină ținînd seama de numărul și felul legăturilor atomului de carbon dat cu alți atomi de carbon. Pentru eteri și esteri se consideră corecții speciale (tabelul 5.29).

Grupa	$-CH_3$	$=CH_2$	$\equiv CH$	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	C în nucleu de benzen sau naftalen
Numărul tip	1	2	3	4	5

d. După alcătuirea scheletului de atomi de carbon al compusului se înloculesc legăturile simple cu legături duble sau triple și se aduc corecțiile corespunzătoare (tabelul 5.30). Pentru introducerea corecțiilor trebuie să se cunoască, de asemenea, numerele tip ale atomilor între care intervin aceste legături.

e. Se înlocuiește una sau mai multe grupe $-CH_3$ cu alte grupe și se introduc corecțiile corespunzătoare (tabelul 5.31).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.27

Proprietăți termodinamice ale substanțelor de la începutul seriilor omologe

Substanța	$\Delta H^\circ_{f,\ 298}$		Coeficienții ecuației $C_p = f(T)$						S°_{298}	
			a		$b \cdot 10^3$		$c \cdot 10^6$			
	kJ/mol	kcal/mol	J/mol·grd	cal/mol·grd	J/mol·grd²	cal/mol·grd²	J·grd²/mol	cal·grd²/mol	J/mol·grd	cal/mol·grd
Metan	— 74,9	—17,9	14,31	3,42	74,68	17,85	— 17,41	— 4,16	186,2	44,5
Ciclopentan	— 77,4	—18,5	10,96	2,62	345,89	82,67	—103,43	—24,72	292,9	70,0
Benzen	82,8	19,8	0,96	0,23	325,64	77,83	—113,64	—27,16	269,0	64,3
Naftalină	151,9	36,3	13,18	3,15	457,73	109,40	—145,56	—34,79	336,4	80,4
Metilamină	— 28,0	— 6,7	16,82	4,02	128,53	30,72	— 36,40	— 8,70	241,4	57,7
Dimetilamină	— 27,6	— 6,6	16,40	3,92	202,13	48,31	— 58,95	—14,09	273,2	65,3
Trimetilamină	— 45,6	—10,9	16,44	3,93	275,52	65,85	— 81,50	—19,48	288,7	69,0
Eter dimetilic	—185,4	—44,3	26,86	6,42	165,85	39,64	— 47,91	—11,45	266,5	63,7
Formamidă	—207,1	—49,5	27,24	6,51	105,35	25,18	— 31,25	— 7,47	248,9	59,5

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.28

Corecţii la substituţia primară a hidrogenului cu grupe $-CH_3$

Substanţa	$\Delta(\Delta H_f, 298)$		Coeficienţii ecuaţiei $C_p = f(T)$						ΔS°_{298}	
			Δa		$\Delta b \cdot 10^3$		$\Delta c \cdot 10^6$			
	kJ/mol	kcal/mol	J/mol·grd	cal/mol·grd	J/mol·grd²	cal/mol·grd²	J/mol·grd³	cal/mol·grd³	J/mol·grd	cal/mol·grd
Metan	— 9,2	— 2,2	—8,54	—2,04	100,42	24,00	—40,46	—9,67	43,5	10,4
Ciclopentan										
Mărirea ciclului	—38,9	— 9,3	—4,35	—1,04	80,75	19,30	—24,23	—5,79	2,9	0,7
Prima substituţie	—21,8	— 5,2	—0,29	—0,07	77,70	18,57	—24,14	—5,77	48,1	11,5
A doua substituţie										
— orto	—51,0	—12,2	—1,00	—0,24	194,81	46,56	—21,13	—5,05	—	—
— meta	—35,1	— 8,4								
— para	—29,7	— 7,1								
A treia substituţie	—29,3	— 7,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Benzen, naftalină										
Prima substituţie	—18,8	— 4,5	1,51	0,36	73,85	17,65	—24,60	—5,88	50,2	12,0
A doua substituţie										
— orto	—26,4	— 6,3	21,76	5,20	25,19	6,02	4,94	1,18	33,9	8,1
— meta	—27,2	— 6,5	7,20	1,72	59,33	14,18	—15,73	—3,76	38,5	9,2
— para	—33,5	— 8,0	5,36	1,28	60,96	14,57	—16,65	—3,98	32,6	7,8
A treia substituţie	—	—	2,38	0,57	69,12	16,52	—21,71	—5,19	33,5	8,0
Metilamină	—23,8	— 5,7	—	—	—	—	—	—	—	—
Dimetilamină	—26,4	— 6,3	—4,18	—0,10	73,30	17,52	—22,38	—5,35	—	—
Trimetilamină	—17,2	— 4,1	—	—	—	—	—	—	—	—
Formamidă	—37,7	— 9,0	25,56	6,11	—7,32	—1,75	19,87	4,75	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.29

Corecții la substituția secundară a hidrogenului cu grupe $-CH_3$

Numerele tip		$\Delta(\Delta H^\circ_{f,298})$		Coeficienții ecuației $C_p = f(T)$						ΔS°_{298}	
				Δa		$\Delta\, b \cdot 10^3$		$\Delta\, c \cdot 10^6$			
(A)	(B)	kJ/mol	kcal/mol	J/mol·grd	cal/mol·grd	J/mol·grd²	cal/mol·grd²	J/mol·grd³	cal/mol·grd³	J/mol·grd	cal/mol·grd
1	1	−18,8	−4,5	− 4,06	−0,97	95,65	22,86	−36,61	− 8,75	41,0	9,8
1	2	−21,8	−5,2	4,64	1,11	77,28	18,47	−28,66	− 6,85	38,5	9,2
1	3	−23,0	−5,5	4,18	1,00	83,18	19,88	−33,60	− 8,03	39,7	9,5
1	4	−20,9	−5,0	5,82	1,39	71,63	17,12	−24,60	− 5,88	46,0	11,0
1	5	−25,5	−6,1	0,42	0,10	71,88	17,18	−21,76	− 5,20	41,8	10,0
2	1	−27,6	−6,6	7,91	1,89	73,64	17,60	−25,98	− 6,21	24,3	5,8
2	2	−28,5	−6,8	6,36	1,52	83,47	19,95	−35,86	− 8,57	29,3	7,0
2	3	−28,5	−6,8	4,23	1,01	82,38	19,69	−32,76	− 7,83	26,4	6,3
2	4	−21,3	−5,1	10,54	2,52	67,40	16,11	−24,60	− 5,88	25,1	6,0
2	5	−24,3	−5,8	0,04	0,01	72,89	17,42	−22,30	− 5,33	11,3	2,7
3	1	−33,9	−8,1	− 4,02	−0,96	114,93	27,47	−51,80	−12,38	11,3	2,7
3	2	−33,5	−8,0	− 4,98	−1,19	120,37	28,77	−53,18	−12,71	20,1	4,8
3	3	−28,9	−6,9	−13,68	−3,27	129,54	30,96	−58,83	−14,06	24,3	5,8
3	4	−23,8	−5,7	− 0,59	−0,14	102,80	24,57	−42,97	−10,27	7,1	1,7
3	5	−38,5	−9,2	1,76	0,42	67,78	16,20	−19,58	− 4,68	5,4	1,3
Înlocuirea hidrogenului în esteri sau eteri		29,3	−7,0	− 0,04	−0,01	73,55	17,58	−22,30	− 5,33	60,2	14,4
Înlocuirea hidrogenului în acizi cu formare de esteri		−39,7	−9,5	1,84	0,44	69,58	16,63	−20,71	− 4,95	69,9	16,7

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.30

Corecţii pentru înlocuirea legăturilor simple cu legături duble sau triple

Tipul legăturii între atomii de carbon *A* şi *B*, şi numerele tip ale atomilor de carbon	$\Delta(\Delta H^\circ_{f,\,298})$		Coeficienţii ecuaţiei $C_p = f(T)$						$\Delta S^\circ_{f,\,298}$	
			Δa		$\Delta b \cdot 10^3$		$\Delta c \cdot 10^6$			
	kJ/mol	kcal/mol	J/mol·grd	cal/mol·grd	J/mol·grd²	cal/mol·grd²	J/mol·grd³	cal/mol·grd³	J/mol·grd	cal/mol·grd
1=1	137,2	32,8	5,56	1,33	−53,09	−12,69	19,96	4,77	− 8,8	− 2,1
1=2	125,5	30,0	6,53	1,56	−62,22	−14,87	23,30	5,57	3,3	0,8
1=3	118,0	28,2	2,64	0,63	−98,95	−23,65	54,81	13,10	9,2	2,2
2=2	117,2	28,0							− 3,8	− 0,9
2=2, poziţie cis	118,8	28,4	1,67	0,40	−78,95	−18,87	41,38	9,89	− 2,5	− 0,6
2=2, poziţie trans	115,1	27,5							− 5,0	− 1,2
2=3	111,7	26,7	2,64	0,63	− 98,95	−23,65	54,81	13,10	− 6,7	− 1,6
3=3	106,7	25,5	−19,37	−4,63	− 74,64	−17,84	49,71	11,88	—	—
Corecţie suplimentară pentru fiecare pereche de legături conjugate	−15,9	−3,8	aproximativ zero						−43,5	−10,4
1≡1	311,3	74,4	23,35	5,58	−130,50	−31,19	46,82	11,19	−28,5	− 6,8
1≡2	289,1	69,1	26,86	6,42	−152,34	−36,41	60,79	14,53	−32,6	− 7,8
2≡2	272,4	65,1	19,50	4,66	−151,04	−36,10	63,93	15,28	−26,4	− 6,3

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.31

Corecţii pentru grupe care substituie grupa $-CH_3$

Grupa	$\Delta(\Delta H^\circ_{f,\,298})$		Coeficienţii ecuaţiei $C_p = f(T)$						ΔS°_{298}	
			Δa		$\Delta b \cdot 10^3$		$\Delta c \cdot 10^6$			
	kJ/mol	kcal/mol	J/mol·grd	cal/mol·grd	J/mol·grd²	cal/mol·grd²	J/mol·grd³	cal/mol·grd³	J/mol·grd	cal/mol·grd
—Br	41,8	10,0	11,76	2,81	— 81,21	—19,41	26,48	6,33	12,6*	3,0*
—CN	163,2	39,0	15,23	3,64	— 58,24	—13,92	18,95	4,53	16,7	4,0
—COOH	—364,0	—87,0	35,56	8,50	— 63,05	—15,07	33,22	7,94	64,4	15,4
—Cl	135,1	32,3	—3,31	—0,79	224,39	53,63	—80,37	—19,21	90,8	21,7
pentru primul atom Cl la atomul de carbon ;	0	0								
pentru fiecare atom Cl următor ;	18,8	4,5	9,16	2,19	— 78,87	—18,85	26,19	6,26	0	0
—F	—146,4	—35,0	9,37	2,24	— 98,78	—23,61	49,33	11,79	—4,2	— 1,0
—J	103,8	24,8	11,42	2,73	— 72,68	—17,37	17,11	4,09	20,9	5,0
$-NH_2$	51,5	12,3	5,27	1,26	— 30,63	— 7,32	9,33	2,23	—20,1	— 4,8
$-NO_2$	5,0	1,2	26,36	6,3	— 81,71	—19,53	43,35	10,36	8,4	2,0
=O (aldehidă)	— 54,0	—12,9	15,10	3,61	—233,13	—55,72	95,06	22,72	—51,5	—12,3
=O (cetonă)	— 55,2	—13,2	21,00	5,02	—276,48	—66,08	126,40	30,21	—10,0	— 2,4
—OH (alifatic şi aromatic în poziţiile meta şi para)	—136,8	—32,7	13,26	3,17	— 62,17	—14,86	23,39	5,59	10,9	2,6
—OH (în poziţia orto)	—199,6	—47,7	—	—	—	—	—	—	—	—
—SH	66,1	15,8	17,03	4,07	—104,43	—24,96	51,76	12,37	21,8	5,2

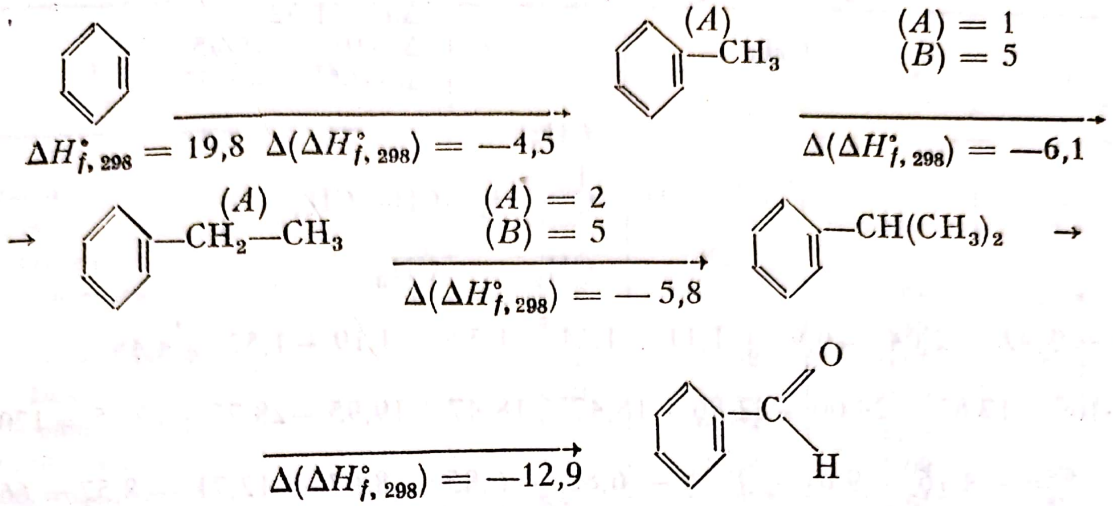
* La corecţia calculată în cazul entropiei halogenilor, pentru derivaţii metilici se va adăuga 1 cal/mol·grd sau 4,2 J/mol·grd. De exemplu, entropia clorurii de metil se calculează :

S°_{298} = 44,5 (substanţa de la începutul seriei omoloage : metan) + 10,4 (substituţia primară) + 0 (substituţia cu clor) + 1 = 55,9 cal/mol·grd.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple

1. Să se calculeze căldura de formare a benzaldehidei.

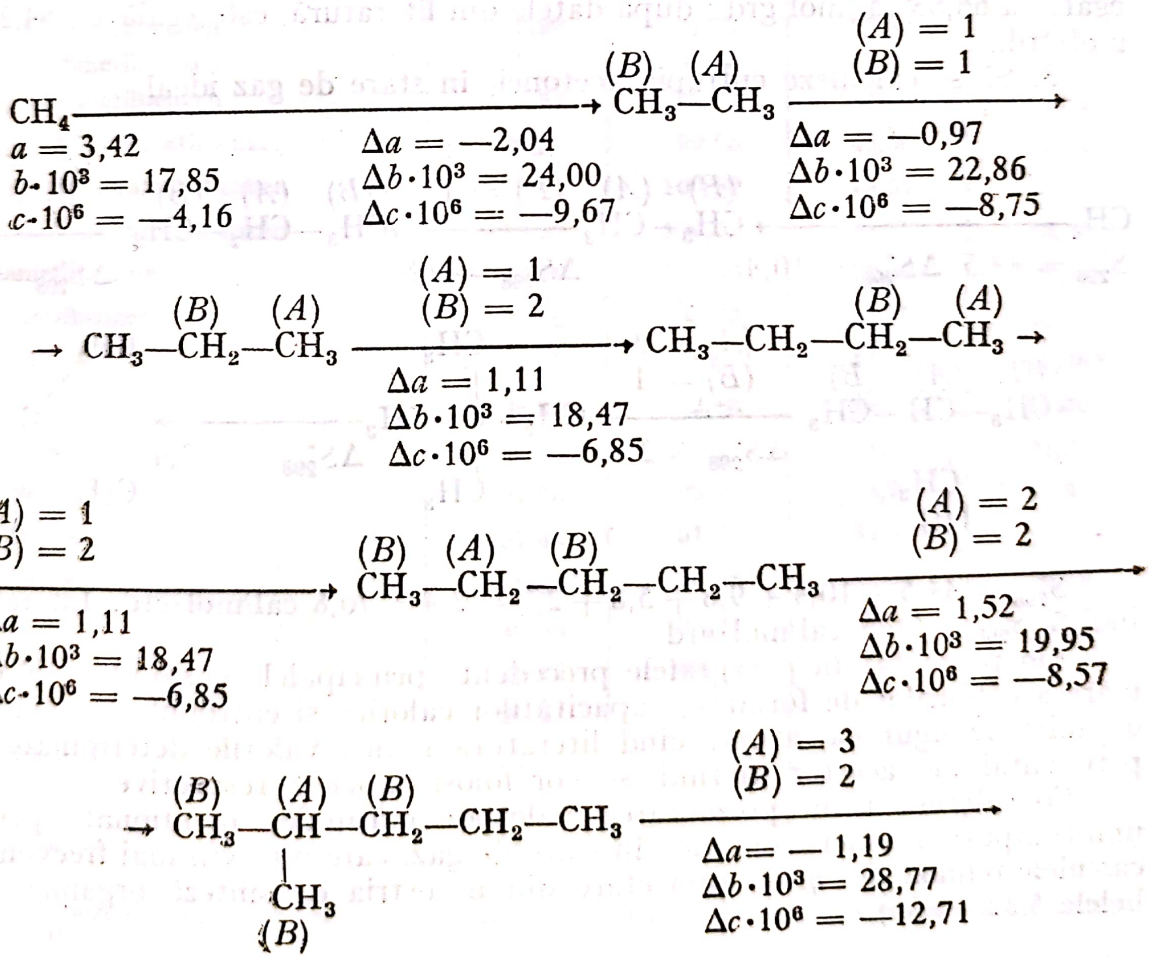


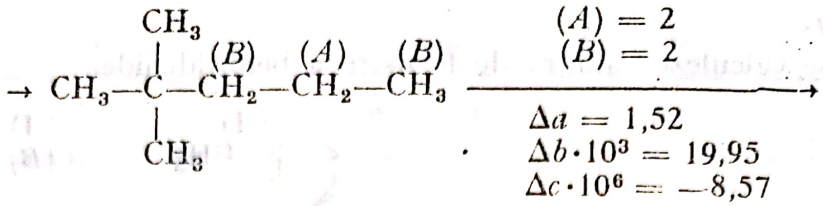
$\Delta H^{\circ}_{f,298} = 19{,}8 \quad \Delta(\Delta H^{\circ}_{f,298}) = -4{,}5 \quad \Delta(\Delta H^{\circ}_{f,298}) = -6{,}1 \quad \Delta(\Delta H^{\circ}_{f,298}) = -5{,}8 \quad \Delta(\Delta H^{\circ}_{f,298}) = -12{,}9$

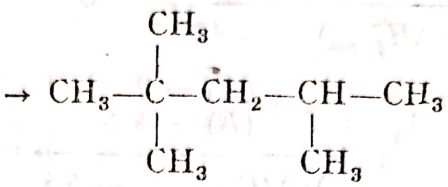
$$\Delta H^{\circ}_{f,298} = 19{,}8 - 4{,}5 - 6{,}1 - 5{,}8 - 12{,}9 = -9{,}5 \text{ kcal/mol.}$$

Literatura indică valoarea $\Delta H^{\circ}_{f,298} = -10{,}0$ kcal/mol.

2. Să se stabilească ecuația $C_p = f(T)$ pentru 2, 2, 4-trimetil-pentan.







$a = 3{,}42 - 2{,}04 - 0{,}97 + 1{,}11 + 1{,}11 + 1{,}52 - 1{,}19 + 1{,}52 = 4{,}48$

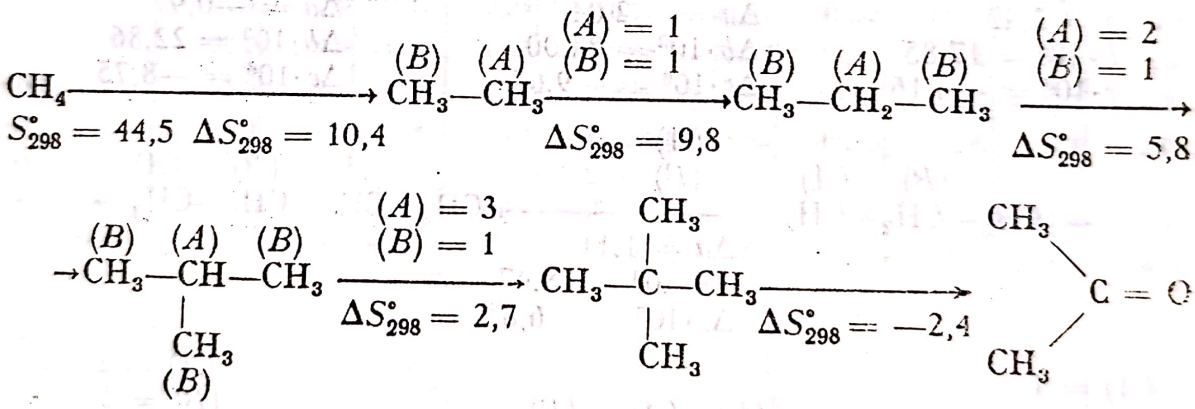
$b \cdot 10^3 = 17{,}85 + 24{,}00 + 22{,}86 + 18{,}47 + 18{,}47 + 19{,}95 + 28{,}77 + 19{,}95 = 170{,}32$

$c \cdot 10^6 = -4{,}16 - 9{,}67 - 8{,}75 - 6{,}85 - 6{,}85 - 8{,}57 - 12{,}71 - 8{,}57 = 66{,}13$

$$C_p = 4{,}48 + 170{,}32 \cdot 10^{-3} T - 66{,}13 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ cal/mol·grd.}$$

Conform acestei ecuații, capacitatea calorică a substanței la 298°K este egală cu 66,88 cal/mol grd ; după datele din literatură, este egală cu 64,2 cal/mol·grd.

3. Să se calculeze entropia acetonei, în stare de gaz ideal.



$S^\circ_{298} = 44{,}5 + 10{,}4 + 9{,}8 + 5{,}8 + 2{,}7 - 2{,}4 = 70{,}8$ cal/mol·grd. Literatura indică $S^\circ_{298} = 70{,}5$ cal/mol·grd.

Am prezentat în paragrafele precedente principalele posibilități de estimare a căldurilor de formare, capacităților calorice și entropiilor compușilor organici. Desigur că, atunci cînd literatura indică valorile determinate experimental ale acestor mărimi, se vor folosi tabelele respective.

Considerăm utilă prezentarea valorilor mărimilor menționate pentru unii compuși organici aromatici, în stare de gaz, care intervin mai frecvent în calculele tehnologice și de proiectare din industria de sinteză organică (tabelele 5.32—5.35).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.32

Călduri de formare, entropii și capacități calorice ale unor hidrocarburi aromatice

Denumirea substanței	ΔH_f° kcal/mol	S° cal/mol·grd	$C_{p,\ 300}^\circ$ cal/mol·grd	$C_{p,\ 800}^\circ$ cal/mol·grd
Benzen	19,82	64,34	19,65	45,06
Toluen	11,95	76,64	24,94	56,61
Etilbenzen	7,12	86,15	30,88	67,15
Izobutilbenzen	— 5,15	102*,33	41,61*	89,48*
1, 2-Dimetilbenzen	4,54	84,34	32,10	66,50
1, 3-Dimetilbenzen	4,12	85,49	30,66	66,41
1, 4-Dimetilbenzen	4,29	84,23	30,49	66,14
n-Propilbenzen	1,87	95,74	36,99	78,30
n-Butilbenzen	— 3,30	105,04	42,09	89,37
sec-Butilbenzen	— 4,17	102,33*	41,61*	89,48*
t-Butilbenzen	— 5,42	95,93*	42,13*	90,89*
1-Metil—2-etilbenzen	— 0,29	95,42	37,94	78,1
1-Metil—3-etilbenzen	— 0,46	96,60	36,59	77,8
1-Metil—4-etilbenzen	— 0,78	95,34	36,42	77,6
1, 2, 3-Trimetilbenzen	— 0,29	91,79	37,82	77,56
1, 2, 4-Trimetilbenzen	— 3,33	94,54	36,99	76,93
1, 3, 5-Trimetilbenzen	— 3,84	92,15	36,10	76,84
1, 2, 3, 4-Tetrametilbenzen	—10,02	99,55	45,50	89,42
1, 2, 3, 5-Tetrametilbenzen	—10,71	100,99	44,57	88,79
1, 2, 4, 5-Tetrametilbenzen	—10,82	100,03	44,77	88,41
Pentametilbenzen	—17,79	106,09	51,99	101,29
Hexametilbenzen	—25,26	108,12	59,73	113,51
Dibenzil	32,41	129,90*	44,08*	85,98*
Stiren	35,22	82,48	29,35	61,40
o-Metilstiren	28,30	91,7	34,9	71,8
m-Metilstiren	27,60	93,1	34,9	71,8
p-Metilstiren	27,40	91,7	34,9	71,8
Etinilbenzen	78,31*	76,88	27,63	55,79
Bifenil	43,52	93,91	39,05	86,92
Naftalen	36,12	80,5		
1-Metilnaftalen	27,93			
2-Metilnaftalen	27,75			
Antracen	55,17			
Fenantren	49,46			

* Valori obținute prin calcul de către S. W. Benson și colab., prin metoda aditivității de grup [3].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.33

Călduri de formare, entropii și capacități calorice ale unor fenoli

Denumirea substanței	ΔH_f° kcal/mol	S° cal/mol·grd	$C_{p,\ 300}^\circ$ cal/mol·grd	$C_{p,\ 800}^\circ$ cal/mol·grd
Fenol	−23,1	75,1	24,8	50,7
o-Crezol	−30,7	85,5	31,2	61,6
m-Crezol	−31,6	85,3	29,8	61,3
p-Crezol	−30,0	83,1	29,8	61,1
2, 3-Xilenol	−37,6			
2, 4-Xilenol	−39,0			
2, 5-Xilenol	−38,7			
2, 6-Xilenol	−38,7			
3, 4-Xilenol	−37,4			
3, 5-Xilenol	−38,6			

Tabelul 5.34

Călduri de formare, entropii și capacități valorice ale unor amine aromatice

Amina aromatică	ΔH_f° kcal/mol	S° cal/mol·grd	$C_{p,\ 300}^\circ$ cal/mol·grd	$C_{p,\ 800}^\circ$ cal/mol·grd
$C_6H_5NH_2$	20,8	76,44	26,07	53,79
$C_6H_5NHCH_3$	21,6			
$C_6H_5N(CH_3)_2$	22,8			
$C_6H_5NHC_2H_5$	13,4			
$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	9,6			
$(C_6H_5)_2NH$	49,9			

Tabelul 5.35

Călduri de formare, entropii și capacități calorice ale unor compuși halogenați

Denumirea substanței	ΔH_f° kcal/mol	S° cal/mol·grd	$C_{p,\ 300}^\circ$ cal/mol·grd	$C_{p,\ 800}^\circ$ cal/mol·grd
C_6H_5-F	− 27,1	72,4	22,7	47,6
o-$C_6H_4F_2$	− 68,9	77,3	25,6	49,5
m-$C_6H_4F_2$	− 72,6	76,7	25,5	49,7
p-$C_6H_4F_2$	− 71,9	75,6	25,7	49,7
p-$FC_6H_4CH_3$	− 34,6	81,3	27,9	58,6
$C_6H_5CF_3$	−140,7	89,2	31,4	62,8
C_6H_5Cl	12,5	75,2	23,6	47,9
o-$C_6H_4Cl_2$	7,1			
m-$C_6H_4Cl_2$	5,9			
o-ClC_6H_4Et	− 1,6			
p-ClC_6H_4Et	− 1,5			
C_6H_5Br	27,2			
$C_6H_5CH_2Br$	15,1			
C_6H_5I	40,5			
C_6F_6	−224,0			
C_6Cl_6	− 8,3			

Scanned with OKEN Scanner

5.4.5. ESTIMAREA CONSTANTEI DE ECHILIBRU

Cunoscînd valorile mărimilor termodinamice discutate, fie din tabele fie prin aplicarea metodelor de calcul descrise, se pot calcula în continuare.

— variația energiei libere Gibbs de reacție, în scopul prezicerii comportării chimice a sistemului ;

— valoarea constantei de echilibru care, pe lîngă faptul că oferă indicații asupra comportării chimice a sistemului, dă posibilitatea calculului compoziției chimice la echilibru.

Reprezentarea grafică a variației energiei libere Gibbs sau a logaritmului constantei de echilibru cu temperatura conduce la găsirea domeniului de temperatură cel mai probabil de desfășurare a reacției ($\Delta G < 0$ sau $\lg K > 0$).

Calculele efectuate în scopul estimării energiei libere Gibbs sau a constantei de echilibru sînt deosebit de utile pentru prezicerea, cu ajutorul termodinamicii, a reacțiilor chimice nedescrise în literatură, mai ales în cazul catalizei heterogene, cînd reacțiile au loc în general la temperaturi ridicate.

O metodă mai simplă de determinare a constantei de echilibru pentru o reacție chimică de forma

$$\sum_1^i a_i A_i = \sum_1^j b_j B_j \tag{5.121}$$

necesită cunoașterea constantelor de echilibru ale reacțiilor ipotetice de formare a grupelor structurale, considerate gaze ideale, care sînt modificate în timpul reacției.

Ecuația generală propusă pentru calculul logaritmului constantelor de echilibru ale reacțiilor organice, $\lg K$, în funcție de logaritmul constantelor de echilibru ale reacțiilor ipotetice de formare a grupelor structurale, $\lg K_f$, este următoarea :

$$\lg K = \sum_1^j b_j \sum_1^k g_k \lg K_{fGB_j} - \sum_1^i a_i \sum_1^k g_k \lg K_{fGA_i} + \sum_1^j b_j \delta_{Bj} - \sum_1^i a_i \delta_{Ai} + \lg \prod_1^i \sigma_{A_i}^{a_i} \Big/ \prod_1^{j'} \sigma_{B_j}^{b_j}, \tag{5.122}$$

în care : σ_{A_i} și σ_{B_j} sînt numerele de simetrie ale moleculelor A_i și B_j ;

g_k — numărul de grupe G_{A_i} sau G_{B_j} din moleculele A_i și B_j ;

K_{fGA_i} și K_{fGB_j} — constantele de echilibru ale reacțiilor ipotetice de formare a grupelor structurale din compușii A_i și, respectiv, B_j ;

a_i și b_j — coeficienții stoichiometrici ai ecuației chimice ;

δ — factor de corecție.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.36

Lg K_{fG} pentru grupe parafinice

Temperatura, °K	$-CH_3$	$-CH_2-$	$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$	$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$	$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3$	$-\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-CH_3$
300	2,986	−1,496	−4,962	−8,373	+ 0,571	− 2,401
400	1,093	−2,421	−5,299	−8,205	− 4,926	− 6,019
500	−0,105	−3,008	−5,498	−8,069	− 8,384	− 8,279
600	−0,937	−3,417	−5,628	−7,951	−10,762	− 9,823
700	−1,551	−3,718	−5,716	−7,847	−12,500	−10,949
800	−2,024	−3,948	−5,777	−7,743	−13,815	−11,791
900	−2,400	−4,130	−5,822	−7,652	−14,852	−12,452
1 000	−2,705	−4,277	−5,852	−7,570	−15,685	−12,979

Tabelul 5.37

Lg K_{fG} pentru grupe olefinice

Temperatura,°K	$H_2C=\overset{H}{\underset{|}{C}}-$	$\overset{H}{\underset{H}{C=C}}$ cis	$\overset{H}{\underset{H}{C=C}}$ trans	$H-C=C-$	$-C=C-$
300	−13,872	−17,144	−16,695	−19,508	−23,344
400	−11,259	−13,800	−13,543	−15,809	−18,847
500	− 9,701	−11,857	−11,656	−13,616	−16,152
600	− 8,689	−10,568	−10,405	−12,149	−14,340
700	− 8,159	− 9,658	− 9,517	−11,097	−13,030
800	− 7,446	− 8,984	− 8,872	−10,310	−12,044
900	− 7,040	− 8,459	− 8,348	− 9,691	−11,271
1 000	− 6,714	− 8,039	− 7,896	− 9,196	−10,650

Temperatura,°K	$H_2C=\overset{|}{C}-$	$H_2C=C=\overset{H}{\underset{|}{C}}-$	$H_2C=C=C-$	$HC=C=CH$
300	−15,863	−37,575	−40,328	−42,897
400	−12,927	−28,706	−30,999	−32,203
500	−11,194	−23,419	−25,412	−26,383
600	−10,045	−19,916	−21,668	−22,527
700	− 9,232	−17,427	−19,004	−19,773
800	− 8,625	−15,569	−17,022	−17,708
800	− 8,153	−14,129	−15,467	−16,110
1 000	− 8,778	−12,980	−14,231	−14,823

Scanned with OKEN Scanner

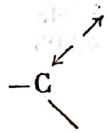
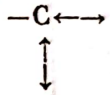
Tabelul 5.38

Lg K_{fG} pentru grupe acetilenice

Temperatura, °K	H—C≡C—	—C≡C—
300	−36,600	−37,770
400	−26,684	−27,459
500	−20,725	−21,400
600	−16,761	−17,360
700	−13,929	−14,472
800	−11,809	−12,303
900	−10,170	−10,619
1 000	− 8,913	− 9,272

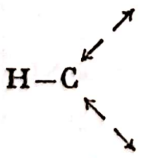
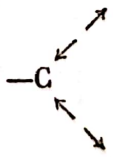
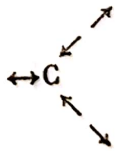
Tabelul 5.39

Lg K_{fG} pentru grupe de olefine conjugate

Temperatura, °K	$H_2C\leftarrow\rightarrow$		
300	−5,436	−7,658	−9,956
400	−4,446	−6,309	−8,290
500	−3,852	−5,499	−7,289
600	−3,456	−4,960	−6,623
700	−3,223	−4,557	−6,096
800	−3,047	−4,283	−5,690
900	−2,911	−4,073	−5,377
1 000	−2,801	−3,903	−5,125

Tabelul 5.40

Lg K_{fG} pentru grupe aromatice

Temperatura, °K			
300	−3,576	−6,175	−5,937
400	−3,008	−5,088	−4,734
500	−2,678	−4,477	−4,012
600	−2,470	−4,069	−3,530
700	−2,328	−3,775	−3,228
800	−2,226	−3,547	−2,983
900	−2,148	−3,376	−2,794
1 000	−2,088	−3,233	−2,642

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.41

Lg K_{fG} pentru grupe care conţin oxigen

Temperatura, tura, °K	$-CH_2OH$	$-OH$	$-CHO$	$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$	$-CO_2H$
300	26,089	27,585	20,130	18,467	+51,819
400	17,656	20,077	14,726	13,353	+34,473
500	12,552	15,550	11,457	10,285	+24,018
600	9,128	12,545	9,268	8,239	+17,111
700	6,669	10,387	7,699	6,778	+12,206
800	4,820	8,768	6,516	5,681	+ 8,529
900	3,380	7,510	5,591	4,830	+ 5,690
1 000	2,226	6,503	4,846	4,148	+ 3,432
	$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-$	$-O-$	$\leftrightarrow O \leftrightarrow$	$-\underset{\underset{H}{\|}}{C}=C=O$	$-\underset{\|}{C}=C=O$
300	61,770	9,648	11,637	8,363	5,430
400	44,901	6,768	8,287	6,021	3,638
500	34,778	5,043	6,280	4,616	2,631
600	28,033	4,203	4,942	3,679	1,931
700	23,212		4,142	3,010	1,333
800	19,592		3,515	2,507	0,967
900			3,027	2,117	0,682
1 000			2,637		

Tabelul 5.42

Lg K_{fG} pentru grupe care conţin azot

Temperatura, °K	$-C\equiv N$	$-N\equiv C$	$-NH_2$	$-\underset{\|}{N}-$
300	−20,821	−31,799	−7,977	−22,525
400	−15,227	−23,363	−7,463	−18,981
500	−11,867	−18,301	−7,155	−16,854
600	− 9,627	−14,927	−6,950	−15,804
700	− 8,026	−12,506	−6,581	−14,424
800	− 6,691		−6,844	−13,663
900	− 5,894		−7,052	−13,074
1 000	− 5,116		−7,216	−12,601
	$-N\begin{smallmatrix}\nearrow\\ \swarrow\\ \nwarrow\\ \searrow\end{smallmatrix}$	$-\underset{\|}{N}-H$	$-NO_2$	
300	−16,673	−16,326	−1,846	
400	− 8,611	−13,971	−3,293	
500	− 7,374	−12,558	−4,164	
600	− 6,549	−11,616	−4,793	
700	− 5,926	−10,942	−5,179	
800	− 5,446	−10,436	−5,496	
900	− 5,075	−10,046	−5,740	
1 000	− 4,777	− 9,731	−5,935	

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.43

Lg K_{fG} pentru grupe care conţin sulf

Temperatura, °K	O ‖ —S—	—S— (O O)	—S—	↔S↔	—SH
300	14,584	47,964	−0,685	−0,408	5,442
400	9,086	32,924	−1,289	−0,584	3,497
500	5,787	23,900	−1,652	−0,691	2,330
600	3,588	17,885	−1,894	−0,761	1,552
700	2,168	13,696	−2,110	−0,758	0,996
800	0,838	10,545	−2,240	−0,783	0,579
900	−0,078	8,098	−2,341	−0,804	0,254
1 000	−0,811	6,139	−2,421	−0,820	−0,044

Tabelul 5.44

Lg K_{fG} penrtu grupe care conţin halogeni

Temperatura, °K	—F	—Cl	—Br	—I
300	33,292	6,100	1,748	−5,680
400	25,078	4,508	1,453	−4,260
500	20,149	3,606	1,276	−3,409
600	16,864	3,005	1,158	−2,841
700		2,576	1,073	−2,435
800		2,252	1,010	−2,130
900		2,003	0,959	−1,894
1 000		1,802	0,922	−1,705

Tabelul 5.45

Lg K_{fG} pentru unii compuşi organici

Temperatura, °K	$COCl_2$	CH_3OH	HCO_2H	$H_2C=C=O$	$H_2C=O$
300	35,835	28,411	58,534	9,929	19,785
400	26,362	19,407	42,568	7,286	14,482
500	20,678	14,004	32,989	5,700	11,300
600	16,890	9,310	26,604	4,642	9,179
700	14,183	7,732	21,811	3,887	7,602
800	12,150	5,727	18,272	3,320	6,690
900	10,575	4,171	15,528	2,880	5,498
1 000	9,312	2,924	13,328	—	4,760
	CH_4	C_2H_4	C_2H_{12}*	C_2H_2	
300	8,818	−11,878	− 5,693	−36,406	
400	5,490	− 9,657	−11,286	−26,541	
500	3,427	− 8,412	−14,893	−20,629	
600	2,000	− 7,619	−17,432	−16,695	
700	0,953	− 7,080	−19,310	−13,893	
800	0,150	− 6,690	−20,750	−11,798	
900	−0,488	− 6,400	−21,885	−10,170	
1 000	−1,008	− 6,174	−22,794	− 8,874	

* Ciclohexan.

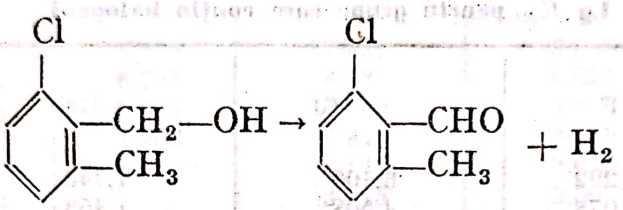
Scanned with OKEN Scanner

Pentru moleculele organice asimetrice numărul de simetrie este egal cu 1, deci lg $\sigma = 0$. De asemenea, adesea factorul de corecție δ se asociază atît cu reactanții cît și cu produsele de reacție și, ca urmare, termenii respectivi se anulează. Pentru cazurile în care unele grupe se găsesc atît în structura reactanților cît și în cea a produselor se anulează termenii corespunzători care conțin lg K_{fGA_i}.

Ca urmare a acestor simplificări, se poate afirma că reacții organice similare-adică acelea care implică transformarea chimică a acelorași grupe structurale — au aceeași variație a energiei libere Gibbs și aceeași constantă de echilibru.

De exemplu, în reacțiile de mai jos, constantele de echilibru vor avea aproximativ aceeași valoare :

$$CH_3—CH_2—OH \rightarrow CH_3—CHO + H_2 \text{ și}$$



Pentru ambele reacții,

$$\lg K = \lg K_{f\text{-CHO}} - \lg K_{f\text{-CH}_2\text{-OH}}$$

Valorile lg K_f pentru diversele tipuri de grupări ale compușilor organici sînt cuprinse în tabelele 5.36—5.45.

Factorii de corecție ce apar în ecuația (5.122) provin de obicei din ciclizare sau introducerea unor catene laterale (tabelele 5.46—5.47).

Exemplu

Să se determine domeniul de temperatură cel mai probabil pentru desfășurarea reacției de dehidrogenare a alcoolului etilic, precum și a reacției inverse, de hidrogenare a aldehidei acetice :

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$$

$$\lg K_1 = \lg K_{f\text{-CHO}} + \lg K_{f\text{-CH}_3} - \lg K_{f\text{-CH}_3} - \lg K_{f\text{-CH}_2\text{OH}} +$$

$$+ \delta_{\text{EtOH}} + \delta_{\text{CH}_3\text{CHO}} + RT \lg \frac{\sigma_{\text{EtOH}}}{\sigma_{\text{CH}_3\text{CHO}}}$$

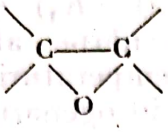
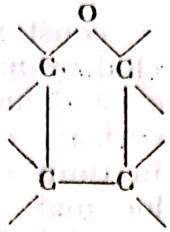
Deoarece factorii de corecție în cazul acestei reacții sînt egali cu zero, iar numerele de simetrie sînt egale cu 1, se obține următoarea expresie pentru calculul constantei de echilibru :

$$\lg K_1 = \lg K_{f\text{-CHO}} - \lg K_{f\text{-CH}_2\text{OH}},$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.46

Factori de corecție pentru ciclizare

Temperatura, °K			Ciclopenten	Ciclohexen
300	−9,231	3,694	3,187	7,078
400	−6,889	2,634	2,521	5,420
500	−5,484	1,998	2,121	4,425
600	−4,547	1,574	1,855	3,762
700	−4,012	1,451	1,714	3,203
800	−3,376	1,335	1,561	2,859
900	−2,986	1,206	1,443	2,591
1 000	−2,673	1,120	1,347	2,378

Numărul atomilor de C din ciclu

	3	4	5	6
300	−10,528	−8,714	1,580	4,507
400	− 6,190	−4,371	2,640	4,377
500	− 3,549	−1,748	3,210	4,248
600	− 1,843	−0,00	3,558	4,143
700	− 0,671	+1,236	3,784	4,063
800	+ 0,248	+2,168	3,944	4,004
900	+ 0,945	+2,889	4,121	3,961
1 000	+ 1,490	+2,797	4,147	3,929

Tabelul 5.47

Factori de corecție necesari prin introducerea catenelor laterale

Temperatura, °K	Cis-ciclopentan		Ciclohexan				
			1,2		1,2	1,3	1,4
	1,2	1,3	1,1	cis	trans	trans	cis
300	1,281	0,544	−0,989	−1,979	−0,798	−1,120	−1,407
400	0,990	0,425	−0,798	−1,470	−0,615	−0,791	−1,112
500	0,828	0,372	−0,637	−1,173	−0,513	−0,600	−0,897
600	0,714	0,331	−0,592	−0,997	−0,428	−0,497	−0,774
700	0,629	0,293	−0,551	−0,825	−0,358	−0,413	−0,691
800	0,557	0,246	−0,518	−0,715	−0,333	−0,345	−0,604
900	0,559	0,287	−0,501	−0,639	−0,295	−0,286	−0,583
1 000	0,459	0,212	−0,475	−0,570	−0,273	−0,262	−0,563

Ramificarea în aromatice

	Dublă			Triplă	
	1,2	1,3	1, 2, 3	1, 2, 4	1, 3, 5
300	−0,353	0,182	−0,904	−0,178	0,582
400	−0,375	0,103	−0,849	−0,310	0,350
500	−0,302	0,111	−0,669	−0,241	0,348
600	−0,242	0,124	−0,550	−0,194	0,346
700	−0,200	0,130	−0,468	−0,162	0,332
800	−0,172	0,130	−0,418	−0,150	0,331
900	−0,140	0,137	−0,363	−0,125	0,336
1 000	−0,122	0,137	−0,333	−0,118	0,317

Scanned with OKEN Scanner

care reprezintă ecuația generală de calcul a valorii lg K la dehidrogenarea alcoolilor primari, cu condiția ca numerele de simetrie să fie egale cu 1, iar factorii de corecție zero.

Calculînd valorile logaritmului constantei de echilibru la diverse temperaturi, pentru reacția de dehidrogenare (lg K_1) și pentru reacția de hidrogenare (lg K_2) se găsește că dehidrogenările alcoolilor sînt favorizate de temperaturi de peste 580°C, în timp ce hidrogenările aldehidelor au loc mai ușor sub această temperatură (tabelul 5.48).

Tabelul 5.48

lg$K$ pentru reacțiile de dehidrogenare a alcoolilor (lgK_1) și hidrogenare a aldehidelor (lgK_2)

Temperatura, °K	lgK_1	lgK_2
300	−5,959	5,959
400	−2,927	2,927
500	−1,095	1,095
600	+0,140	−0,140
700	1,030	−1,030
800	1,696	−1,696
900	2,116	−2,116
1 000	2,620	−2,620

5.4.6. ESTIMAREA UNOR MĂRIMI FIZICE NECESARE ÎN CALCULUL TERMODINAMIC

În calculele de proiectare a reactorului chimic este deosebit de necesară cunoașterea nu numai a valorilor mărimilor fizice ale substanțelor în anumite condiții de temperatură și presiune, ci și a variației lor prin modificarea acestor condiții. Astfel de informații se pot obține prin utilizarea unor ecuații algebrice sau reprezentări grafice aplicabile pe un domeniu de variație a presiunii și temperaturii suficient de larg.

Metoda deosebit de interesantă descrisă de Othmer [43] se bazează pe compararea proprietăților substanței studiate cu proprietățile unei substanțe de referință, evident, în aceleași condiții. Compararea se face prin metode algebrice, bazate pe ecuații termodinamice, și prin metode geometrice, de reprezentare grafică. S-au obținut astfel de corelații pentru : densități ale lichidelor, tensiuni superficiale, presiuni de vapori, proprietăți critice, călduri latente, presiuni osmotice, solubilități ale gazelor, coeficienți de activitate, solubilități ale lichidelor și solidelor etc.

Ecuațiile algebrice găsite, care exprimă relația dintre o anumită proprietate a substanței studiate și a substanței de referință, sînt ecuații liniare. În reprezentarea grafică s-au obținut drepte a căror pantă și ordonată la origine exprimă relația dintre substanța de referință și substanța studiată.

Aceste corelații, sub formă de ecuații liniare, au marele avantaj al simplității și preciziei la interpolarea și extrapolarea datelor, minimalizînd astfel numărul de puncte experimentale necesare. În afară de aceasta, se evidențiază foarte ușor punctele de discontinuitate într-o serie dată. O astfel de discontinuitate a dreptei se poate sesiza mai ușor decît modificarea curburii unei curbe care ar reprezenta variația valorii absolute a proprietății substanței studiate.

Scanned with OKEN Scanner

Densități, tensiuni superficiale și vîscozități ale lichidelor

Compararea logaritmului densității lichidului studiat cu cel al densității lichidului de referință a condus la relația:

$$\lg D = m \lg D' + C, \qquad (5.123)$$

în care: D este densitatea lichidului studiat;
D' — densitatea lichidului de referință;
C — constantă.

Valorile densităților lichidelor sînt luate la aceeași temperatură T_D, care reprezintă diferența dintre temperatura critică a lichidului și temperatura convențională.

O relație similară s-a obținut pentru tensiunile superficiale ale lichidelor:

$$\lg \gamma = m \lg \gamma' + C, \qquad (5.124)$$

în care: γ este tensiunea superficială a lichidului studiat;
γ' — tensiunea superficială a lichidului de referință.

Reprezentările variațiilor densităților și tensiunilor superficiale ale unor lichide în funcție de proprietățile unei substanțe de referință (benzenul) sînt date în figurile 5.4 și 5.5.

Presiuni de vapori și călduri latente

Utilizînd factorul de compresibilitate $Z = PV/RT$ pentru exprimarea relațiilor PVT pentru un gaz real, ecuația Clausius-Clapeyron devine:

$$\frac{dP}{P} = d \ln P = \frac{L}{R(Z_G - Z_L)} \frac{dT}{T^2}, \qquad (5.125)$$

în care: L este căldura latentă de vaporizare.

Raportul $\frac{L}{Z_G - Z_L}$ depinde de temperatura absolută, T, presiunea critică, P_c, volumul critic, V_c, temperatura critică, T_c.

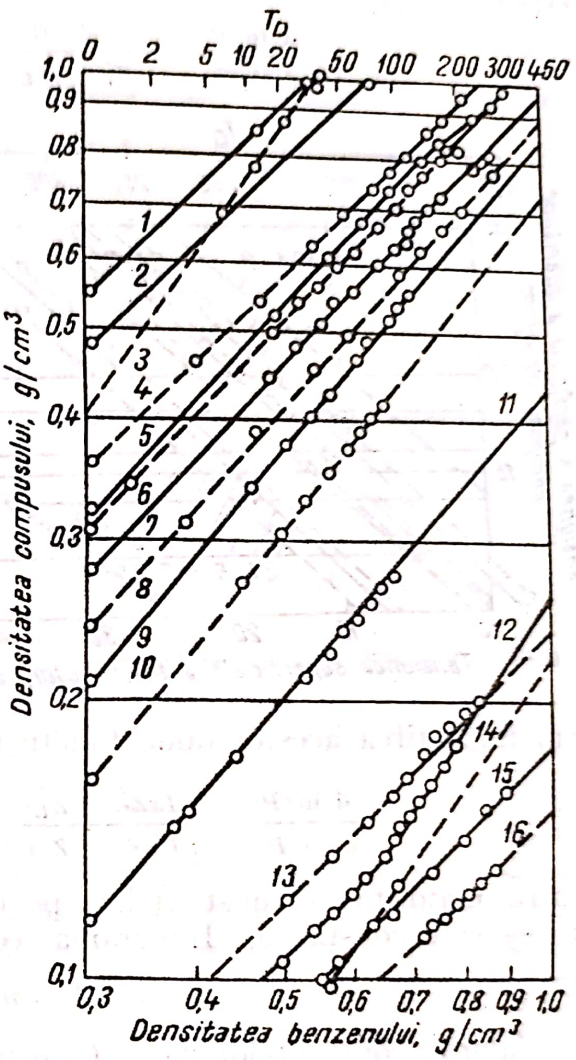


Fig. 5.4. Densitatea diferiților compuși în funcție de densitatea benzenului la aceleași valori T_D. Densitățile reprezentate prin dreptele 11—16 trebuie să fie multiplicate prin 10:

1 — tetraclorură de carbon; *2* — brombenzen; *3* — oxigen; *4* — acid acetic; *5* — apă; *6* — formiat de propil; *7* — alcool propilic; *8* — propionitril; *9* — etenă; *10* — metan; *11* — xenon; *12* — trioxid de sulf; *13* — clorură stanică; *14* — oxigen; *15* — tetraclorură de carbon; *16* — brom-benzen.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel,

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = \frac{-L/R}{Z_G - Z_L} = f(P_c,\ V_c,\ T_c \text{ și } T) \qquad (5.126)$$

Aceeași funcție pentru o substanță de referință, la aceeași temperatură, este :

$$\frac{d \ln P'}{d\ (1/T)} = \frac{-L'/R}{Z'_G - Z'_L} = f(P'_c,\ V'_c,\ T'_c \text{ și } T) \qquad (5.127)$$

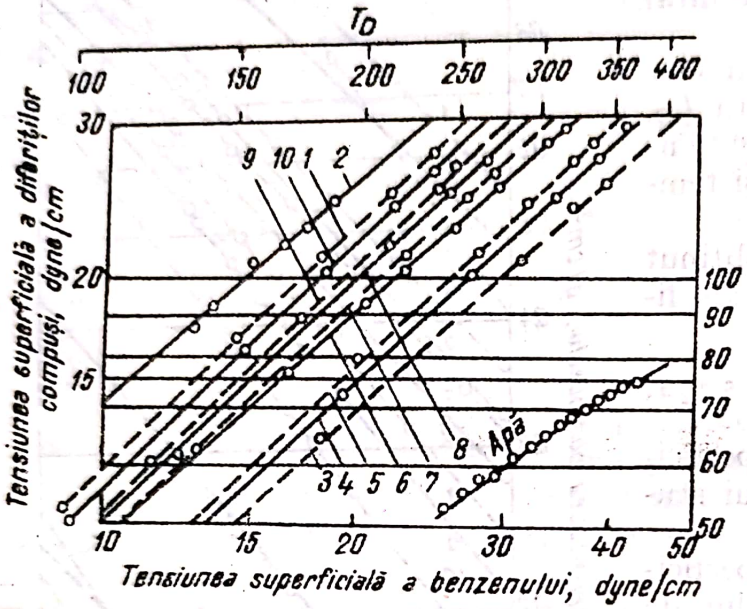


Fig. 5.5. Reprezentarea logaritmică a tensiunii superficiale a diferiților compuși în funcție de tensiunea superficială a benzenului la aceeași temperatură T_D :

1 — acetat de metil ; *2* — acetaldehidă ; *3* — izovalerianic ; *4* — acid *n*-butiric ; *5* — acid propionic ; *6* — acid acetic ; *7* — propionat de etil ; *8* — formiat de propil : *9* — propionat de metil ; *10* — formiat de etil.

Prin împărțirea acestor două funcții se obține :

$$\frac{d \ln P}{d \ln P'} = \frac{L(Z'_G - Z'_L)}{L'(Z_G - Z_L)} = \frac{f(T,\ P_c,\ V_c,\ T_c)}{f(T,\ P'_c,\ V'_c,\ T'_c)} = m_T \qquad (5.128)$$

Pentru majoritatea substanțelor, pe domenii largi de temperatură, valoarea m_T este constantă. Integrarea ecuației (5.128) conduce la :

$$\lg P = m_T \lg P' + C \qquad (5.129)$$

Valorile constantelor m_T și C, pentru un mare număr de compuși organici, se găsesc tabelate în lucrarea lui Othmer și colab. [44].

Diferența dintre cei doi factori de compresibilitate, ai vaporilor și lichidului, $Z_G - Z_L$, se apropie de unitate cu scăderea presiunii, iar raportul acestor diferențe pentru două substanțe, în aceleași condiții de temperatură, se apropie de unitate.

Deci, la presiuni scăzute constanta m_T este dată de raportul căldurilor latente ale celor două substanțe :

$$m_T = \frac{L}{L'} \qquad (5.130)$$

S-a stabilit că pentru membrii unei serii omoloage constanta C depinde liniar de numărul atomilor de carbon, n, în timp ce constanta m_T depinde logaritmic. Prin combinarea acestor două tipuri de relații s-a obținut urmă-

Scanned with OKEN Scanner

toarea ecuație pentru hidrocarburile cu catenă liniară care conțin un număr de atomi de carbon cuprins între 5 și 17 :

$$\lg P = (0{,}1852\, n^{0{,}758} \lg P') - 0{,}35\, n + 2{,}51 \qquad (5.131)$$

Presiunile de vapori reduse, ale substanței studiate și substanței de referință, considerate la aceeași temperatură redusă, sînt corelate în expresia :

$$\lg P_R = m_{TR} \lg P'_R, \qquad (5.132)$$

în care indicele R se referă la presiunea sau temperatura redusă, iar

$$m_{TR} = \frac{LT'_c}{L'T_c} \qquad (5.133)$$

Această ecuație nu mai conține constanta de integrare și se reprezintă grafic prin drepte ce trec prin punctul critic.

Volume molare ale vaporilor saturați

În ecuația

$$\lg T = m_P \lg T' + C \qquad (5.134)$$

panta dreptei cuprinde diferența dintre volumele molare ale vaporilor și lichidelor, pentru substanța de referință și substanța studiată :

$$m_P = \frac{L'\Delta V}{L\Delta V'}, \qquad (5.135)$$

în care : ΔV este diferența dintre volumele molare ale vaporilor și lichidului ;

$\Delta V'$ — diferența dintre volumele molare ale vaporilor și lichidului pentru substanța de referință ;

indicele P se referă la efectuarea determinărilor în aceleași condiții de presiune, pentru cele două substanțe.

Dacă substanța de referință este apa, căldura sa latentă, L', precum și volumele specifice în stare lichidă și în stare de vapori se găsesc în tabele, la orice temperatură și presiune. Cunoscîndu-se și căldura latentă a substanței studiate, L', la o temperatură oarecare (de obicei la punctul de fierbere), se poate determina ușor ΔV. De obicei se cunoaște sau se poate determina densitatea lichidului la o temperatură oarecare și se pot determina simplu, pe baza relațiilor de mai sus, volumele vaporilor saturați.

5.5. ESTIMAREA EFECTELOR TERMICE ALE UNOR PROCESE FUNDAMENTALE DIN INDUSTRIA DE SINTEZĂ ORGANICĂ

5.5.1. BILANȚUL TERMIC AL AMESTECĂRII ACIZILOR

5.5.1.1. Prepararea agenților de sulfonare

La prepararea agenților de sulfonare de o anumită concentrație procentuală în H_2SO_4 sau SO_3 liber, prin amestecarea unor acizi de concentrații diferite sau diluarea acestora, se degajă o cantitate de căldură care este cu

atît mai mare cu cît diferența dintre concentrațiile acizilor amestecați este mai mare. Pentru prevenirea atît a coroziunii aparaturii cît și degajării excesului de anhidridă sulfurică trebuie asigurată o răcire eficientă, astfel încît temperatura să nu depășească 50—60°C.

Ecuația bilanțului termic la amestecarea acizilor, fără considerarea cantității de căldură consumată pentru încălzirea aparatului și pentru compensarea pierderilor, are forma :

$$G_1c_1t_1 + G_2c_2t_2 + Q_{am} = Gct + Q_r \qquad (5.136)$$

de unde :

$$Q_r = G_1c_1t_1 + G_2c_2t_2 + Q_am - Gct \qquad (5.137)$$

în care : G_1 și G_2 reprezintă cantitățile acizilor amestecați, kg ;

G — cantitatea amestecului acid preparat, kg ;

c_1 și c_2 — capacitățile calorice ale acizilor care se amestecă, kcal/kg°C ;

c — capacitatea calorică a amestecului acid obținut, kcal/kg°C ;

t_1 și t_2 — temperaturile inițiale ale acizilor care se amestecă, °C ;

t — temperatura acidului obținut, °C ;

Q_{am} — cantitatea de căldură degajată la amestecare, kcal ;

Q_r — cantitatea de căldură preluată de agentul de răcire, kcal.

Cantitatea de căldură, q, în kcal/mol H_2SO_4, degajată la diluarea unui mol de acid sulfuric 100% cu x moli de apă, se calculează cu formula empirică (5.138).

$$q = \frac{17{,}86x}{x + 1{,}7983}, \qquad (5.138)$$

care se poate scrie și sub forma :

$$q = \frac{272\ n}{n + 49}, \qquad (5.139)$$

în care n reprezintă conținutul de apă în acid după diluare, %.

Cu relația lui Porter (5.140) se determină cantitatea de căldură degajată la amestecarea anhidridei sulfurice cu apa, în kcal/kg apă :

$$q = \frac{504{,}2}{\frac{1-C}{C} + 0{,}2013} + \frac{0{,}714(t-15)}{\frac{1-C}{C} + 0{,}062} \qquad (5.140)$$

în care : C este conținutul de anhidridă sulfurică în acidul obținut prin amestecare, în procente ;

t — temperatura de amestecare, °C.

La prepararea a G kg de acid sulfuric, de concentrație C% H_2SO_4, prin amestecarea a doi acizi de concentrații diferite în H_2SO_4, C_1 și C_2, se degajă o cantitate de căldură, Q', egală cu :

$$Q' = G_1 \cdot 0{,}01\ C_1q_1 + G_2 \cdot 0{,}01\ C_2q_2 + Q_{am} \qquad (5.141)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care : G_1 și G_2 sînt cantitățile acizilor amestecați, kg ;
q_1 — cantitatea de căldură degajată la formarea acidului mai concentrat din monohidrat și apă, kcal/kg H_2SO_4 ;
q_2 — cantitatea de căldură degajată la formarea acidului mai diluat din monohidrat și apă, kcal/kg H_2SO_4 ;
q — cantitatea de căldură degajată la formarea, din monohidrat și apă, a acidului de concentrație egală cu concentrația acidului obținut, kcal/kg H_2SO_4.

Dar mărimea Q' reprezintă și cantitatea de căldură care se degajă la diluarea a $G \cdot 0{,}01\ C$ kg monohidrat cu apă, cu formarea unui acid de concentrație C % H_2SO_4 :

$$Q' = G \cdot 0{,}01\ Cq \tag{5.142}$$

Egalînd, deci, relațiile (5.141) și (5.142) se obține :

$$Q_{am} = 0{,}01(GCq - G_1C_1q_1 - G_2C_2q_2) \tag{5.143}$$

Relația (5.143) servește la calculul căldurii de diluare prin aplicarea formulei (5.138), dar se modifică la aplicarea formulei lui Porter astfel :

$$Q_{am} = 0{,}01(Gnq' - G_1n_1q_1' - G_2n_2q_2') \tag{5.144}$$

în care : q' reprezintă cantitatea de căldură degajată la formarea acidului de concentrație C% H_2SO_4, prin amestecarea anhidridei sulfurice cu apă, kcal/kg apă ;
q_1' — cantitatea de căldură degajată la formarea acidului de concentrație C_1% H_2SO_4, prin amestecarea anhidridei sulfurice cu apă, kcal/kg apă ;
q_2' — cantitatea de căldură degajată la formarea acidului de concentrație C_2% H_2SO_4, prin amestecarea anhidridei sulfurice cu apă, kcal/kg apă ;
n — conținutul de apă, atît legată de SO_3 cît și nelegată, în acidul obținut prin amestecare, % ;
n_1 și n_2 — conținutul de apă, atît legată de SO_3 cît și nelegată, în acizii care se amestecă, %.

Pentru determinarea mărimii n se folosesc relațiile :
— pentru acid sulfuric

$$n = \left(100 - C_s + C_s\frac{18}{98}\right) = 100 - 0{,}8164\ C_s \tag{5.145}$$

— pentru oleum

$$n = 0{,}1836(100 - C_0) \tag{5.146}$$

în care : C_s este conținutul de monohidrat în acidul sulfuric, % ;
C_0 — conținutul de anhidridă sulfurică liberă în oleum, %.

Scanned with OKEN Scanner

Nomograma din figura 5.6 se folosește în calculele tehnologice pentru determinarea efectelor termice atît la amestecarea acizilor cît și la variația concentrației agentului de sulfonare în procesul sulfonării.

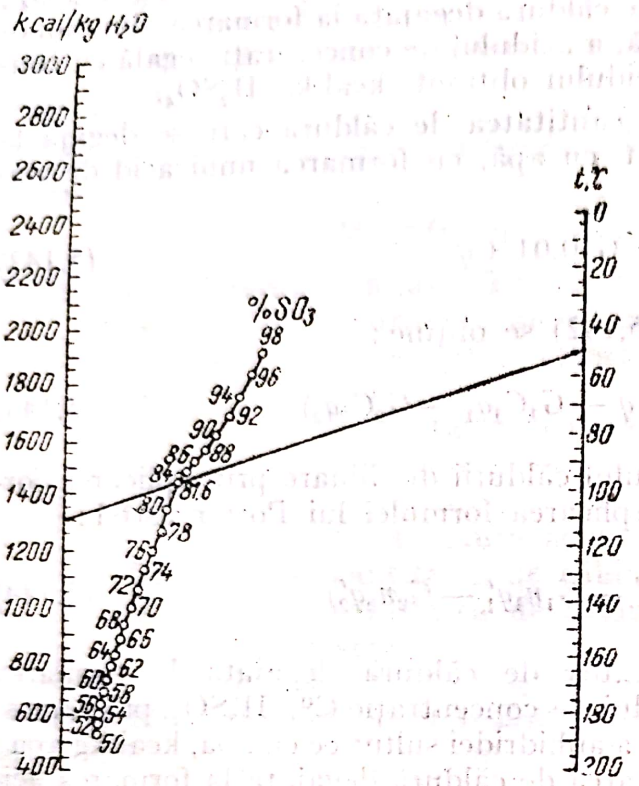


Fig. 5.6. Nomogramă pentru determinarea căldurilor de amestecare a anhidridei sulfurice cu apă

Exemplu. Să se determine efectul termic al amestecării anhidridei sulfurice cu apă la 50°C, cu formarea acidului sulfuric monohidrat.

Rezolvare : Concentrația anhidridei sulfurice în acidul sulfuric monohidrat, în % SO_3, este:

$$100 \cdot \frac{80}{18} = 81{,}6\%.$$

Apoi, cu ajutorul nomogramei (fig. 5.6), se găsește valoarea de 1 315 kcal/kg apă pentru căldura de amestecare.

5.5.1.2. Prepararea amestecului sulfonitric

În cazul proceselor de nitrare a compușilor organici se pune problema obținerii unui amestec sulfonitric de compoziție impusă din acizi tehnici și acizi epuizați, care conțin acid sulfuric, acid azotic și apă. Căldura degajată trebuie preluată de către un agent de răcire, astfel încît temperatura acizilor să nu depășească 35—40°C. Astfel, determinarea cantității de căldură degajate și a vitezei de răcire necesare constituie o problemă esențială la calculul amestecării acizilor.

Pentru amestecarea celor trei componente, folosite de obicei la prepararea amestecurilor sulfonitrice (oleum, melanj și acid epuizat), ecuația bilanțului termic are forma :

$$G_1 c_1 t_1 + G_2 c_2 t_2 + G_3 c_3 t_3 + Q_{am} = Gct + Q_r \qquad (5.147)$$

de unde :

$$Q_r = G_1 c_1 t_1 + G_2 c_2 t_2 + G_3 c_3 t_3 + Q_{am} - Gct, \qquad (5.148)$$

în care : G_1, G_2 și G_3 sînt cantitățile amestecurilor acide componente, kg ;
G — cantitatea amestecului sulfonitric preparat, kg ;
c_1, c_2 și c_3 — capacitățile calorice ale amestecurilor componente, kcal/kg°C ;
c — capacitatea calorică a amestecului acid obținut, kcal/kg°C ;

Scanned with OKEN Scanner

t_1, t_2 și t_3 — temperaturile amestecurilor acide componente, 0°C ;
t — temperatura amestecului acid obținut, °C ;
Q_{am} — efectul termic al procesului de amestecare, kcal ;
Q_r — cantitatea de căldură preluată de agentul de răcire, kcal.

Cu ajutorul relației (5.148) se calculează ușor cantitatea de căldură care trebuie preluată de agentul de răcire, cu condiția cunoașterii mărimii Q_{am}.

Cantitatea de căldură degajată la formarea unui amestec nitrat poate fi considerată egală cu cantitatea de căldură degajată la amestecarea acidului azotic 100% cu acid sulfuric 100% și apă. Pentru continuarea raționamentului este necesară introducerea noțiunii de diluare totală a acizilor.

Prin diluarea totală a acizilor se înțelege diluarea cu o cantitate de apă atît de mare încît nu se mai produce efect termic.

Se vor folosi, în cele ce urmează, următoarele notații :

C_{11} — concentrația acidului azotic în componentul 1, % ;
C_{12} — concentrația acidului azotic în componentul 2, % ;
C_{13} — concentrația acidului azotic în componentul 3, % ;
C_{21} — concentrația acidului sulfuric în componentul 1, % ;
C_{22} — concentrația acidului sulfuric în componentul 2, % ;
C_{23} — concentrația acidului sulfuric în componentul 3, % ;
C_{31} — concentrația apei în componentul 1, % ;
C_{32} — concentrația apei în componentul 2, % ;
C_{33} — concentrația apei în componentul 3, % ;
C_1 — concentrația acidului azotic în amestecul nitrant obținut, % ;
C_2 — concentrația acidului sulfuric în amestecul nitrant obținut, % ;
C_3 — concentrația apei în amestecul nitrant obținut, % ;
q_{HNO_3} — căldura de diluare totală a acidului azotic 100%, kcal/kg ;
$q_{H_2SO_4}$ — căldura de diluare totală a acidului sulfuric 100%, kcal/kg ;
q_1 — căldura de diluare totală a componentului 1, kcal/kg ;
q_2 — căldura de diluare totală a componentului 2, kcal/kg ;
q_3 — căldura de diluare totală a componentului 3, kcal/kg ;
q — căldura de diluare totală a amestecului nitrant obținut, kcal/kg.

Diluarea totală a unui amestec sulfonitric, de exemplu componentul 1, se poate realiza în următoarele două moduri :

— se diluează acidul azotic $\left(G_1 \frac{C_{11}}{100} \text{ kg}\right)$ și acidul sulfuric $\left(G_1 \frac{C_{21}}{100} \text{ kg},\right)$ cînd se degajă cantitatea de căldură Q' kcal :

$$Q' = G_1 \frac{C_{11}}{100} q_{HNO_3} + G_1 \frac{C_{21}}{100} q_{H_2SO_4} \qquad (5.149)$$

— se amestecă $G_1 \frac{C_{11}}{100}$ kg acid azotic cu $G_1 \frac{C_{21}}{100}$ kg acid sulfuric și $G_1 \frac{C_{31}}{100}$ kg apă, cînd se degajă Q_1 kcal. Apoi, amestecul obținut se diluează total, cu degajarea a $G_1 q_1$ kcal. Cantitatea de căldură degajată în acest proces este, deci :

$$Q'' = Q_1 + G_1 q_1 \qquad (5.150)$$

Evident, în acord cu legea lui Hess, mărimile Q' și Q'' sînt egale :

$$G_1 \frac{C_{11}}{100} q_{HNO_3} + G_1 \frac{C_{21}}{100} q_{H_2SO_4} = Q_1 + G_1 q_1 \qquad (5.151)$$

de unde :

$$Q_1 = G_1 \frac{C_{11}}{100} q_{HNO_3} + G_1 \frac{C_{21}}{100} q_{H_2SO_4} - G_1 q_1 \qquad (5.152)$$

Analog se pot calcula cantitățile de căldură degajate la amestecarea acizilor azotic, sulfuric și apei, în cantități ce corespund componentelor acide 2 și respectiv 3. De asemenea, aplicînd relația (5.152) la amestecul nitrant obținut din cele trei componente se obține :

$$Q = G \frac{C_1}{100} q_{HNO_3} + G \frac{C_2}{100} q_{H_2SO_4} - Gq \qquad (5.153)$$

Deci, la prepararea amestecului sulfonitric din acid azotic 100%, acid sulfuric 100% și apă s-ar degaja Q kcal. Dar acest amestec nu se prepară din acizi 100%, ci din amestecuri acide care s-au obținut deja din acizi 100%, cu degajarea corespunzătoare a cantităților de căldură Q_1, Q_2 și Q_3. Este evident faptul că, cantitatea de căldură degajată la amestecarea celor trei componente, Q_{am}, este mai mică decît mărimea Q cu suma $Q_1 + Q_2 + Q_3$:

$$Q_{am} = Q - (Q_1 + Q_2 + Q_3), \qquad (5.154)$$

adică :

$$\begin{aligned} Q_{am} = G\left(\frac{C_1}{100} q_{HNO_3} + \frac{C_2}{100} q_{H_2SO_4} - q\right) - \\ - G_1\left(\frac{C_{11}}{100} q_{HNO_3} + \frac{C_{21}}{100} q_{H_2SO_4} - q_1\right) - \\ - G_2\left(\frac{C_{12}}{100} q_{HNO_3} + \frac{C_{22}}{100} q_{H_2SO_4} - q_2\right) - \\ - G_3\left(\frac{C_{13}}{100} q_{HNO_3} + \frac{C_{23}}{100} q_{H_2SO_4} - q_3\right), \end{aligned} \qquad (5.155)$$

care se poate aduce la forma :

$$Q_{am} = G_1 q_1 + G_2 q_2 + G_3 q_3 - Gq \qquad (5.156)$$

Pentru calculul căldurii de diluare a unui amestec acid cu apă se aplică formula lui Planovski :

$$q = \frac{a}{1 - bx} \text{ kcal/kg amestec}, \qquad (5.157)$$

unde :

$$a = 111 - \frac{312 C_3}{C_3 + 98{,}5} \qquad (5.158)$$

Scanned with OKEN Scanner

$$b = 1 - \frac{a}{183 - \frac{324C_3}{C_3 + 49}} \qquad (5.159)$$

$$x = \frac{C_2}{C_2 + C_1} \qquad (5.160)$$

în care : C_1 reprezintă concentrația acidului azotic în amestec, % ;
C_2 — concentrația acidului sulfuric în amestec, % ;
C_3 — concentrația apei în amestec, %.

Dacă unul din amestecurile componente este oleum-ul este necesar ca la efectul termic calculat să se adauge căldura de hidratare a anhidridei sulfurice, care este 255 kcal/kg SO_3.

Ecuația (5.157) este transpusă în nomograma din figura 5.7. Această nomogramă permite estimarea rapidă a căldurilor de diluare totală ale amestecurilor acide.

Exemplul 1. Să se determine căldura de diluare totală a unui amestec acid care conține 50% H_2SO_4, 50% HNO_3 și 0% apă.

Rezolvare. Se calculează valoarea lui x :

$$x = \frac{C_2}{C_2 + C_1} = \frac{50}{50 + 50} = 0{,}5$$

Cu ajutorul nomogramei (fig. 5.7) se determină, pentru $C_3 = 0$, valoarea căldurii de diluare totală :

$$q = 138{,}5 \text{ kcal/kg}.$$

Exemplul 2. Să se calculeze cantitatea de căldură degajată la amestecarea a 100 kg acid sulfuric 100% și 100 kg acid azotic 80%.

Rezolvare. Amestecul obținut are compoziția :

$$\text{Acid azotic} \ldots \frac{80}{200} \cdot 100 = 40 \ (C_1)$$

$$\text{Acid sulfuric} \ldots \frac{100}{200} \cdot 100 = 50 \ (C_2)$$

$$\text{Apă} \ldots \frac{20}{200} \cdot 100 = 10 \ (C_3)$$

Căldura de diluare totală a acidului sulfuric 100% este :

$$q_{H_2SO_4} = 183 \text{ kcal/kg (din tabele)}$$

Căldura de diluare totală a acidului azotic 80% este :

$$q_{HNO_3} = 111 - 47{,}2 = 63{,}8 \text{ kcal/kg},$$

în care : 111 kcal/kg reprezintă căldura de diluare totală a acidului azotic 100% ;
47,2 kcal/kg — căldura de diluare a acidului azotic 100% pînă la concentrația de 80% (din tabele).

Scanned with OKEN Scanner

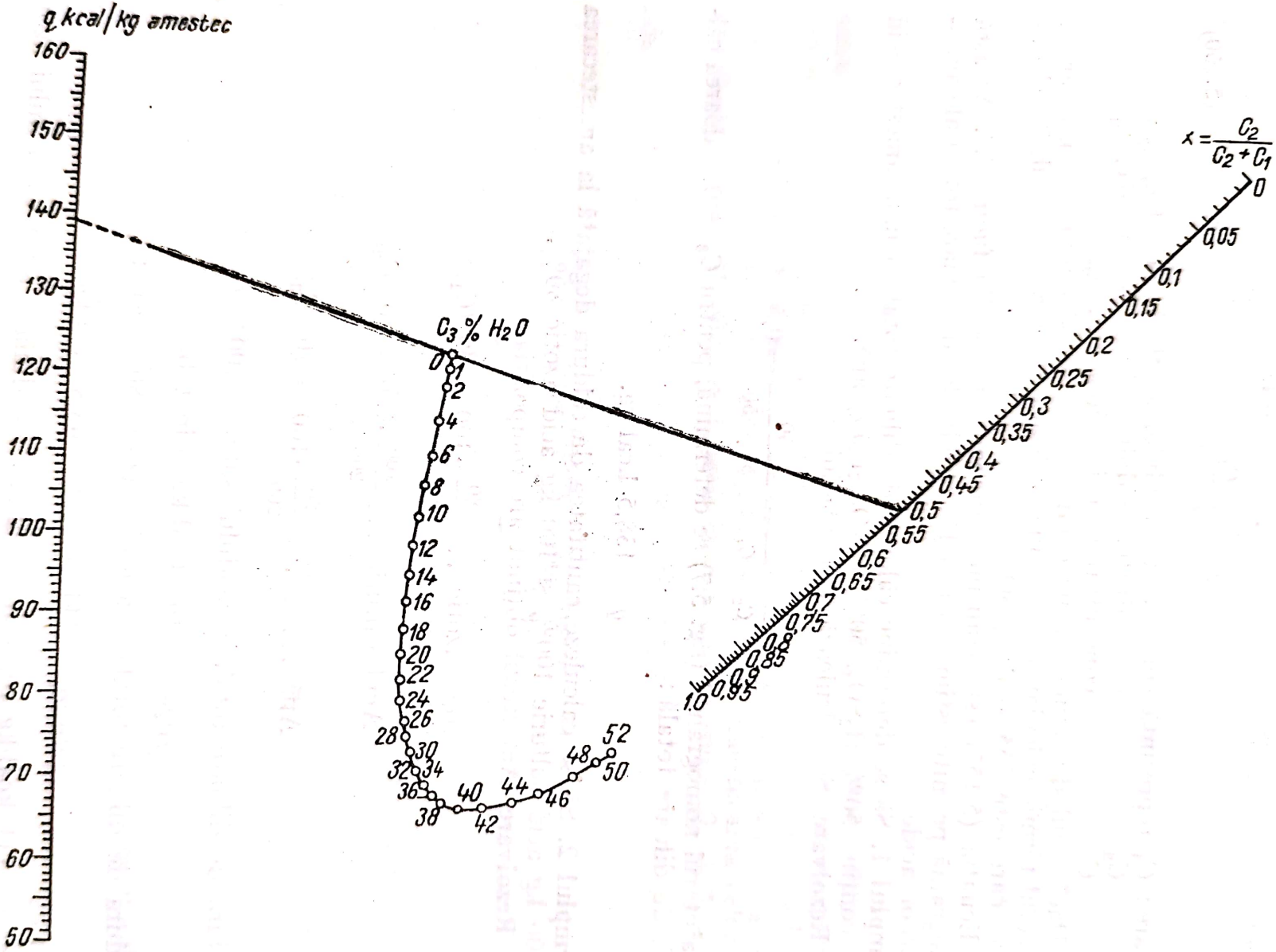


Fig. 5.7. Nomogramă pentru estimarea căldurilor de diluare totală ale amestecurilor acide

Scanned with OKEN Scanner

Căldura de diluare totală a amestecului acid obținut este:

$$q = \frac{a}{1 - bx} = \frac{82,2}{1 - 0,555 \cdot 0,36} = 102 \text{ kcal/kg amestec,}$$

unde:

$$a = 111 - \frac{312C_3}{C_3 + 98,5} = 111 - \frac{312 \cdot 10}{10 + 98,5} = 82,2$$

$$b = 1 - \frac{a}{183 - \frac{324C_3}{C_3 + 49}} = 1 - \frac{82,2}{183 - \frac{324 \cdot 10}{10 + 49}} = 0,36$$

$$x = \frac{C_2}{C_2 + C_1} = \frac{50}{50 + 40} = 0,555.$$

Efectul termic al procesului de amestecare este:

$$Q_{am} = 100 \cdot 183 + 100 \cdot 63,8 - 200 \cdot 102 = 4\,280 \text{ kcal.}$$

5.5.2. BILANȚUL TERMIC AL PROCESELOR ÎNSOȚITE DE REACȚIE CHIMICĂ

Ecuația bilanțului termic pentru reactoarele în care au loc procesele fundamentale ale industriei organice de sinteză are forma generală:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6. \qquad (5.161)$$

în care: Q_1 este cantitatea de căldură intrată în aparat cu materiile prime;
Q_2 — cantitatea de căldură purtată de agentul termic;
Q_3 — efectul termic al procesului;
Q_4 — cantitatea de căldură conținută în produsele de reacție;
Q_5 — cantitatea de căldură consumată pentru încălzirea aparatului;
Q_6 — cantitatea de căldură pierdută în mediul înconjurător.

Efectul termic al procesului, Q_3, cuprinde atît efectul termic al reacțiilor chimice cît și efectul termic al proceselor fizice însoțitoare (evaporare, variații de concentrații, diluări de acizi, dizolvări etc.), astfel încît estimarea sa pentru fiecare proces comportă anumite particularități.

5.5.2.1. Procesul de sulfonare

Efectul termic al procesului de sulfonare cuprinde căldura de reacție, Q_r, și căldura degajată prin variația concentrației agentului de sulfonare, Q_c,

$$Q_3 = Q_r + Q_c. \qquad (5.162)$$

Scanned with OKEN Scanner

Conform legii lui Hess, efectul termic al reacției de sulfonare

$$RH_x + x\,SO_3 = R(SO_3H)_x$$

este :

$$\Delta H_r = \Delta H_{f\ \text{acid sulfonic}} - \Delta H_{f\ RH} - x\Delta H_{f\ SO_3},\ \text{kcal/mol.}$$

Deoarece $\Delta H_{f\ SO_3} = -103{,}2$ kcal/mol,

$$\Delta H_r = \Delta H_{f\ \text{acid sulfonic}} - \Delta H_{f\ RH} + 103{,}2\,x,\ \text{kcal/mol.}$$

în care : x este numărul atomilor de hidrogen din molecula substanței organice substituiți cu grupe sulfonice.

Efectul termic al variației concentrației agentului de sulfonare corespunde căldurii de eliminare din agentul de sulfonare a anhidridei sulfurice, care se consumă la formarea acidului sulfonic, Pentru a calcula această mărime este necesar să se cunoască limitele de variație a concentrației acidului sulfuric sau oleum-ului, precum și cantitățile acestor acizi.

Pentru determinarea căldurii de diluare a acidului sulfuric monohidrat cu apă și a căldurii de amestecare a SO_3 cu apă se aplică relațiile (5.138—5.140), deoarece aceste călduri sînt egale și de semn contrar cu căldurile de eliminare ale anhidridei sulfurice din acidul sulfuric și, respectiv, din oleum.

Se poate imagina faptul că interacțiunea substanței organice cu agentul de sulfonare are loc începînd cu eliminarea anhidridei sulfurice din agentul de sulfonare, urmată de reacția chimică.

Cunoscînd căldura de amestecare a anhidridei sulfurice cu apa, prin aplicarea relației (5.140), se poate determina ușor căldura de degajare din agentul de sulfonare a anhidridei sulfurice necesare formării acidului sulfonic.

Dacă se imaginează că acest proces începe cu eliminarea întregii cantități de anhidridă sulfurică, degajîndu-se cantitatea de căldură Q', după care cantitatea nereacționată se dizolvă în apă cu degajarea cantității de căldură Q'', efectul termic corespunzător este $Q'-Q''$.

Efectul termic al degajării anhidridei sulfurice poate fi raportat la 1 kg SO_3 sau 1 kg apă (relația (5.140)). Dacă cantitatea de căldură degajată la amestecarea anhidridei sulfurice cu 1 kg apă, cu formarea agentului de sulfonare de concentrație inițială C, este q_C kcal/kg apă, iar căldura de amestecare a anhidridei sulfurice cu apă, cu formarea agentului de sulfonare de concentrație π, este q_π kcal/kg apă, căldura de degajare a anhidridei sulfurice din agentul de sulfonare este

$$q_c = q_C - q_\pi,\ \text{kcal/kg apă,}$$

sau

$$Q_c = G(1-C)q_c,\ \text{kcal,}$$

în care G este cantitatea de agent de sulfonare consumat, kg.

Final, efectul termic al procesului de sulfonare este dat de expresia :

$$Q_3 = G_s\frac{1\,000}{M}\Delta H_r + G(1-C)q_c,\ \text{kcal} \qquad (5.163)$$

în care : G_s este cantitatea de substanță organică sulfonată kg ;
M — greutatea sa moleculară.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

5.5.2.2 Procesul de nitrare

Efectul termic al procesului de nitrare este suma dintre căldura de reacție, Q_r, și căldura de variație a compoziției amestecului nitrant, Q_c:

$$Q_3 = Q_r + Q_c \tag{5.164}$$

Căldura reacției de nitrare a substanței organice este

$$Q_r = G_n \frac{1\,000}{M} \Delta H_r,$$

în care: G_n este cantitatea de substanță organică nitrată, kg;
M — greutatea sa moleculară;
ΔH_r — efectul termic al reacției, kcal/mol.

Efectul termic al reacției

$$RH_x + x\ HNO_3 = R(NO_2)_x + x\ H_2O$$

se calculează din căldurile de formare, conform legii lui Hess:

$$\Delta H_r = \Delta H_{f\text{produs}} + x\ \Delta H_{f\,H_2O} - \Delta H_{f\,RH} - x\Delta H_{f\,HNO_3}$$

Deoarece căldurile de formare ale apei și acidului azotic sînt —69 kcal/mol și respectiv —41,6 kcal/mol,

$$\Delta H_r = \Delta H_{f\text{produs}} - \Delta H_{f\,RH} - 27{,}4\ x,$$

în care x reprezintă numărul atomilor de hidrogen din molecula substanței organice înlocuiți cu grupe $-NO_2$.

Căldura de variație a compoziției amestecului nitrant, Q_c, se compune din căldura de diluare a acidului sulfuric, din amestecul nitrant, cu apa rezultată din reacție și căldura de eliminare a acidului azotic din amestecul nitrant.

Deoarece căldura de eliminare a acidului azotic din masa amestecului nitrant este egală și de semn contrar cu căldura sa de amestecare cu acidul sulfuric și apa, Q_{am},

$$Q_c = Q_d + Q_e = Q_d - Q_{am} \tag{5.165}$$

în care: Q_d este căldura de diluare a acidului sulfuric din amestecul nitrant cu apa rezultată din reacție;
Q_e — căldura de eliminare a acidului azotic din amestec.

Conform relației (5.156), la amestecarea a G_N kg acid azotic cu $(G - G_N)$ kg acid sulfuric și apă, care se găsesc în G kg amestec nitrant, se degajă cantitatea de căldură:

$$Q_{am} = G_N q_N + (G - G_N) q_S - G_q \tag{5.166}$$

în care: q_N este căldura de diluare totală a acidului azotic, kcal/kg;
q_S — căldura de diluare totală a acidului sulfuric din amestecul nitrant, kcal/kg;
q — căldura de diluare totală a amestecului nitrant folosit, kcal/kg.

Căldura de diluare a acidului sulfuric cu apa rezultată din reacție, în acord cu relația (5.152), se estimează cu relația :

$$Q_d = (G - G_N)q_S - G_0 q_0, \qquad (5.167)$$

în care : G_0 este cantitatea de acid epuizat (constituit din acid sulfuric și apă), kg ;

q_0 — căldura de diluare totală a acidului epuizat, kcal/kg.

Deci,

$$Q_c = Gq - G_N q_N - G_0 q_0, \qquad (5.168)$$

iar efectul termic al procesului de nitrare este exprimat de egalitatea :

$$Q_3 = \frac{1\,000\ G_n}{M}\Delta H_r + Gq - G_N q_N - G_0 q_0 \qquad (5.169)$$

5.5.2.3 Procesul de clorurare

Calculul efectului termic al procesului de clorurare implică estimarea căldurii de reacție, a căldurii de dizolvare a acidului clorhidric în apă și a căldurii de evaporare a materiei clorurate :

$$Q_3 = Q_r + Q_d - Q_{ev}, \qquad (5.170)$$

în care : Q_r reprezintă căldura de reacție ;

Q_d — căldura de dizolvare a acidului clorhidric în apă ;

Q_{ev} — căldura de evaporare a materiei clorurate.

Efectul termic al reacției (ΔH_r)

$$RH_x + xCl_2 = RCl_x + xHCl$$

este dat de diferența dintre căldurile de formare ale produselor și căldurile de formare ale reactanților, în kcal/mol :

$$\Delta H_r = \Delta H_{f\,RCl} + x\Delta H_{f\,HCl_x} - \Delta H_{f\,RH} - \Delta H_{f\,Cl_2}$$

în care : x reprezintă numărul atomilor de hidrogen substituiți cu clor.

Deoarece $\Delta H_{f\,HCl} = -22$ kcal/mol, iar $\Delta H_{f\,Cl_2} = 0$,

$$\Delta H_r = \Delta H_{f\,RCl_x} - \Delta H_{f\,RH} - 22x. \qquad (5.171)$$

Cu această relație se pot determina efectele termice ale reacțiilor de formare a produșilor monocloruranți (ΔH_{r_1}), dicloruranți (ΔH_{r_2}) și tricloruranți (ΔH_{r_3}). Deci, cantitatea de căldură degajată la desfășurarea acestor reacții este dată de expresia :

$$Q_r = 1\,000\left(\frac{G_1}{M_1}\Delta H_{r1} + \frac{G_2}{M_2}\Delta H_{r2} + \frac{G_3}{M_3}\Delta H_{r3}\right), \qquad (5.172)$$

în care : G_1, G_2 și G_3 sînt cantitățile de produse mono-, di- și tricloruranate, kg ;

M_1, M_2 și M_3 — greutățile lor moleculare.

Cantitatea de căldură degajată la dizolvarea acidului clorhidric în apă (în kcal/kg HCl) se calculează cu relația empirică :

$$q_d = 477{,}5\, m - 157\, m^2, \tag{5.173}$$

în care m este cantitatea de acid clorhidric dizolvată într-un kg de apă, kg.

Solubilitatea acidului clorhidric în apă depinde de temperatură și presiunea parțială a acidului clorhidric, conform următoarei relații empirice :

$$m = (0{,}304 - 0{,}0016\, t)p^{0{,}15}, \tag{5.174}$$

în care : t este temperatura, °C ;
p — presiunea parțială a acidului clorhidric în amestecul gazos, mm col Hg.

Deci, efectul termic al procesului de dizolvare a G_{HCl} kg de acid clorhidric în apă este :

$$Q_d = G_{HCl}\, C_{HCl} \cdot 0{,}01 q_d \tag{5.175}$$

în care : C_{HCl} reprezintă concentrația acidului clorhidric, %.

Căldura de evaporare a produsului clorurat se calculează cu relația cunoscută :

$$Q_{ev} = G_{ev} r, \tag{5.176}$$

în care : G_{ev} este cantitatea de produs evaporat, kg ;
r — căldura sa latentă de vaporizare, kcal/kg.

5.5.2.4 Procese de reducere a compușilor nitrici

Modul de estimare al efectului termic pentru procesele de reducere a compușilor nitrici depinde de agentul de reducere folosit (pilitură de fier, pulbere de zinc sau sulfuri alcaline).

a. Pentru procesul de reducere cu pilitură de fier, descris de ecuația chimică

$$4RNO_2 + 9Fe + 4H_2O = 4RNH_2 + 3Fe_3O_4$$

efectul termic al procesului este exprimat de relația :

$$Q_3 = \frac{G_n C_n 1\,000\, \eta}{100\, M_n} \Delta H_r, \tag{5.177}$$

în care : G_n este cantitatea de compus nitric redus, kg ;
C_n — concentrația compusului nitric, %.
M — greutatea sa moleculară ;
η — randamentul de obținere a produsului ;
ΔH_r — efectul termic al reacției, kcal/mol produs nitric.

Expresia efectului termic al reacției de reducere are forma :

$$\Delta H_r = \Delta H_{f\,RNH_2} + 0{,}75 \Delta H_{f\,Fe_3O_4} - \Delta H_{f\,RNO_2} - 2{,}25\, \Delta H_{f\,Fe} - \Delta H_{f\,H_2O} \tag{5.178}$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece $\Delta H_{f\,Fe_3O_4} = -270{,}8$ kcal/mol, $\Delta H_{f\,H_2O} = -69$ kcal/mol și $\Delta H_{f\,Fe} = 0$,

$$\Delta H_r = \Delta H_{f\,RNH_2} - \Delta H_{f\,RNO_2} - 134 \qquad (5.179)$$

b) Procesul de reducere cu pulbere de zinc se desfășoară conform următoarelor reacții chimice:

Reacția 1

$$2RNO_2 + 3Zn + 3H_2O \rightarrow RN(\downarrow O) = NR + 3Zn(OH)_2$$

Reacția 2

$$2RNO_2 + 4Zn + 4H_2O \rightarrow RN = NR + 4Zn(OH)_2$$

Reacția 3

$$2RNO_2 + 5Zn + 6H_2O \rightarrow RNH - NHR + 5Zn(OH)_2$$

În consecință, în expresia efectului termic al procesului se vor introduce efectele termice ale celor trei reacții, ΔH_{r_1}, ΔH_{r_2} și ΔH_{r_3} precum și randamentele corespunzătoare, η_1, η_2 și η_3:

$$Q_3 = \frac{G_n C_n \cdot 1\,000}{100 \cdot M_n} (\Delta H_{r_1}\eta_1 + \Delta H_{r_2}\eta_2 + \Delta H_{r_3}\eta_3) \qquad (5.180)$$

c) În cazul reducerii cu sulfură de sodiu, un caz particular al reducerii cu sulfuri alcaline, are loc reacția chimică

$$4RNO_2 + 6Na_2S + 7H_2O \rightarrow 4RNH_2 + 3Na_2S_2O_3 + 6NaOH$$

al cărei efect termic, în kcal/mol, este:

$$\Delta H_r = \Delta H_{f\,RNH_2} + 0{,}75\Delta H_{f\,Na_2S_2O_3} + 1{,}5\Delta H_{f\,NaOH} - \Delta H_{f\,RNO_2} - 1{,}5\Delta H_{f\,Na_2S} - 1{,}75\Delta H_{f\,H_2O} \qquad (5.181)$$

Deoarece $\Delta H_{f\,Na_2S_2O_3} = -258$ kcal/mol, $\Delta H_{f\,NaOH} = -112{,}5$ kcal/mol, $\Delta H_{f\,Na_2S} = -104{,}3$ kcal/mol și $\Delta H_{f\,H_2O} = -69$ kcal/mol,

$$\Delta H_r = \Delta H_{f\,RNH_2} - \Delta H_{f\,RNO_2} - 85{,}05 \qquad (5.182)$$

Ținînd seama și de randamentul reacției, η, efectul termic al procesului, Q_3, se poate scrie sub forma expresiei:

$$Q_3 = \frac{G_n C_n\ 1\,000\,\eta}{100\ M_n}\ \Delta H_r \qquad (5.183)$$

5.5.2.5 Procese de diazotare, cuplare azoică și nitrozare

Efectul termic al proceselor de diazotare. Estimarea efectului termic al proceselor de diazotare se bazează pe datele experimentale publicate de V. V. Sventoslavski pentru majoritatea aminelor aromatice. Autorul a determinat

Scanned with OKEN Scanner

experimental efectele termice ale reacțiilor separate care, prin însumare, conduc la reacția globală de diazotare. Aceste reacții sînt următoarele :

— neutralizarea aminei aromatice

$$RNH_2 + HCl \rightarrow RNH_2 \cdot HCl + \Delta H_1$$

— descompunerea azotitului de sodiu cu acid clorhidric

$$NaNO_2 + HCl \rightarrow NaCl + HNO_2 - 3{,}45 \text{ kcal/mol}$$

— diazotarea

$$RNH_2 + HNO_2 \rightarrow \underset{\displaystyle OH}{RN \equiv N} + H_2O + \Delta H_3$$

— neutralizarea diazohidratului

$$\underset{\displaystyle OH}{RN \equiv N} + HCl \rightarrow \underset{\displaystyle Cl}{RN \equiv N} + H_2O + \Delta H_4$$

Ecuațiile chimice de mai sus conduc la :

$$RNH_2 \cdot HCl + NaNO_2 + HCl \rightarrow \underset{\displaystyle Cl}{RN \equiv N} + NaCl + 2\,H_2O + \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_1 - 3{,}45 \text{ kcal/mol}$$

Deci, efectul termic al reacției de diazotare, ΔH_r, în kcal/mol, este dat de relația :

$$\Delta H_r = \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_1 - 3{,}45 \qquad (5.184)$$

Cantitatea de căldură degajată la diazotarea a G kg amină aromatică este dată de egalitatea :

$$Q' = \frac{1\,000\, G \cdot C\, \eta}{M}\, \Delta H_r \qquad (5.185)$$

în care : G este cantitatea de amina aromatică, kg ;
C — conținutul de substanță pură în amina inițială ;
M — greutatea moleculară a aminei ;
η — randamentul reacției de diazotare, fracții masice.

Dacă la diazotare se ia un exces de azotit de sodiu (δ% din teorie), în urma descompunerii sale se degajă cantitatea de căldură :

$$-Q'' = G \cdot C\, \frac{69}{M}\, \frac{\delta}{100}\, \frac{1\,000 \cdot 3{,}45}{69} = G \cdot C\, \frac{34{,}5 \cdot \delta}{M} \qquad (5.186)$$

Deci, efectul termic al procesului de diazotare va fi dat de suma mărimilor Q' și Q'' :

$$Q_3 = Q' + Q'' = \frac{G \cdot C}{M}\,(1\,000\, \eta \Delta H_r - 34{,}5\, \delta) \qquad (5.187)$$

Tabelul 5.49 cuprinde efectele termice ale reacțiilor elementare în procesul de diazotare, pentru cazul aminelor aromatice primare care intervin cel mai frecvent în astfel de procese.

Tabelul 5.49

Efectele termice ale reacțiilor elementare în procesele de diazotare

Aminele inițiale	Efectul termic, kcal/mol		
	$-\Delta H_1$	$-\Delta H_3$	$-\Delta H_4$
p-Toluidină	7,6	18,29	13,0
o-Anisidină	7,5	18,38	13,01
o Toluidină	7,49	19,97	12,06
Anilină	7,4	18,52	11,68
Dianisidină (1/2 mol)	6,7	18,73	11,16
Benzidină (1/2 mol)	6,6	16,89	11,87
p-Bromanilină	6,54	17,59	10,4
α-Naftilamină	6,44	18,39	12,86
m-Bromanilină	6,41	16,73	10,15
Acid antranilic	5,96	17,46	10,0
m-Nitroanilină	5,9	14,18	10,0
β-Naftilamină	5,3	—	—
Acid *p*-aminobenzoic	5,22	17,0	8,61
Acid sulfanilic	3,15	15,01	8,5
Aminoazobenzen	1,77	12,56	10,28
p-Nitroanilină	1,81	13,53	8,0
o-Nitroanilină	1,81	12,47	8,0

Efectul termic al proceselor de cuplare azoică.

Ca și în cazul proceselor de diazotare, V. V. Sventoslavski a publicat rezultatele obținute la determinarea experimentală a unor călduri de reacție pentru reacțiile elementare a căror sumare conduce la ecuația chimică globală ce descrie procesul.

Aceste reacții elementare sînt :

— neutralizarea diazohidratului

$$RN \equiv \underset{\underset{OH}{|}}{N} + HCl \rightarrow RN \equiv \underset{\underset{Cl}{|}}{N} + H_2O + \Delta H_1$$

— cuplarea azoică

$$RN \equiv \underset{\underset{OH}{|}}{N} + HRY \rightarrow RN = NRY + H_2O + \Delta H_2$$

Efectul termic al reacției globale

$$RN \equiv \underset{\underset{Cl}{|}}{N} + HRY \rightarrow RN = NRY + HCl$$

este, deci :

$$\Delta H_r = \Delta H_2 - \Delta H_1 \qquad (5.188)$$

Tabelul 5.50 cuprinde valori ale efectelor termice ale acestor reacții elementare determinate experimental pentru reacțiile de cuplare azoică ale diferiților diazocompuși cu β-naftolul.

Datele prezentate evidențiază faptul că efectele termice ale reacțiilor de cuplare azoică ale diferiților diazocompuși cu una și aceeași componentă de cuplare variază foarte puțin unele față de altele. Ca urmare, în lipsa datelor necesare, efectele termice de cuplare a diazocompușilor cu componente de cuplare ce conțin oxigen se pot considera în calculele tehnologice prin analogie cu datele din tabelul 5.50.

Tabelul 5.50

Efectele termice ale reacțiilor elementare în procesele de cuplare azoică cu β-naftolul

Aminele diazotate	Efectul termic, kcal/mol	
	$-\Delta H_1$	$-\Delta H_2$
p-Toluidină	13,0	30,65
o-Anisidină	13,01	34,06
o-Toluidină	12,06	30,43
Anilină	11,68	30,94
Dianisidină (1/2 mol)	11,16	29,94
Benzidină (1/2 mol)	11,87	30,34
p-Bromanilină	10,4	33,63
α-Naftilamină	12,86	30,89
m-Bromanilină	10,15	34,96
Acid antranilic	10,0	38,41
m-Nitroanilină	10,0	34,29
Acid *p*-aminobenzoic	8,6	40,71
Acid sulfanilic	8,5	34,47
p-Aminoazobenzen	10,28	36,48
p-Nitroanilină	8,0	35,19

Pentru a lămuri influența proprietăților chimice ale componentelor de cuplare asupra valorii efectului termic al reacției de cuplare, Planovski a calculat aceste efecte termice pentru cuplarea clorurii de fenildiazoniu cucompușii următori :

Componenta de cuplare	Efectul termic al reacției de cuplare, —kcal/mol
Fenol	23,2
Anilină	30,8
Fenilendiamină	34
Anisol	54,2
Fenetol	70,2

Din datele de mai sus se desprind următoarele concluzii :

— efectele termice ale reacțiilor de cuplare depind în mare măsură de proprietățile chimice ale componentelor de cuplare ;

— după valorile lor, aceste efecte termice se pot împărți în patru grupe :

a) compuși cu oxigen
b) amine
c) compuși cu oxigen alchilați
d) amine alchilate ;

— în cadrul fiecăreia din aceste grupe efectele termice de cuplare variază foarte puțin, astfel încît în calculele tehnologice (în lipsa datelor experimentale) se pot considera constante ;

— efectele termice de cuplare ale diazocompușilor cu amine depășesc cu aproximativ 10 kcal efectele termice de cuplare cu compuși oxigenați

Scanned with OKEN Scanner

(căldurile reacțiilor de cuplare cu compuși oxigenați oscilează între 20 și 25 kcal/mol, pe cînd acelea ale cuplărilor cu amine oscilează între 30 și 35 kcal/mol);

— la cuplarea cu fenoli și amine alchilate se degajă o cantitate de căldură mai mare decît la cuplarea cu aceeași compuși nealchilați.

Efectele termice ale proceselor de nitrozare.

Pentru determinarea efectelor termice ale proceselor de nitrozare se folosesc datele experimentale publicate de V. V. Sventoslavski pentru compușii nitrozici cei mai frecvent întîlniți. De exemplu, folosind valorile căldurilor de combustie determinate experimental pentru compușii de mai jos se pot determina ușor căldurile lor de formare.

Compușii nitrozici	Căldurile de combustie, —kcal/mol
p-Nitrozofenol	713,5
α-Nitrozo—α-naftol	1163,5
β-Nitrozo—α-naftol	1167,4
α-Nitrozo—β-naftol	1166,7
Difenilcetoximă	1626,8
p-Nitrozodifenilamină	1526,9
Dinitrozorezorcină (solid)	528,5

Căldurile de formare ale compușilor nitrozici, estimate cu ajutorul acestor date, permit estimarea efectelor termice ale reacțiilor de nitrozare.

5.5.2.6 Procese de topire alcalină

În procesul de topire alcalină a sărurilor acizilor benzensulfonici are loc interacțiunea chimică între aceste săruri și hidroxizi alcalini, grupa sulfonică SO_3H fiind înlocuită cu grupa hidroxil —OH :

$$R(SO_3Na)_x + 2x\ NaOH \rightarrow R(ONa)_x + xNa_2SO_3 + xH_2O$$

Materiile prime necesare sînt sărurile metalice (de sodiu) ale acizilor sulfonici — de exemplu, benzensulfonatul de sodiu, naftalinsulfonatul de sodiu — sub formă de soluții, paste sau substanță uscată, și hidroxidul de sodiu (sau de potasiu) sub formă de soluție sau topitură.

Estimarea efectului termic, Q_3, implică considerarea celor două stadii componente ale procesului :

Stadiul I — Topirea hidroxidului de sodiu (sau evaporarea soluției sale apoase). Cînd procesul se realizează cu hidroxid de sodiu solid, acesta se topește într-un prim stadiu, valoarea efectului termic, Q_3', fiind dată de egalitatea :

$$Q_3' = Gq_{top}, \qquad (5.189)$$

în care : Q_3' este efectul termic al topirii hidroxidului de sodiu, kcal ;
G — cantitatea de hidroxid de sodiu topit, kg ;
q_{top} — căldura de topire a hidroxidului de sodiu, care este egală cu 40 kcal/kg.

În cazul în care procesul de topire alcalină se realizează cu soluție de hidroxid de sodiu, estimarea efectului termic al acestui stadiu constă în calculul căldurii de evaporare a apei din soluția alcalină. Practic, se poate folosi diagrama din figura 5.8.

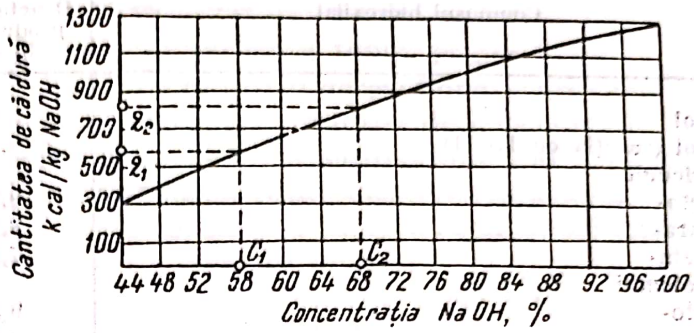


Fig. 5.8. Diagrama pentru determinarea căldurilor de evaporare ale soluțiilor de hidroxid de sodiu

Cantitatea de căldură (în kcal) necesară pentru evaporarea soluției de hidroxid de sodiu de concentrație C_1 pînă la concentrația C_2 se determină cu relația :

$$Q_3 = G(q_2 - q_1), \tag{5.190}$$

în care : G este cantitatea de hidroxid de sodiu 100% kg ;
q_1 și q_2 — cantitatea de căldură necesară pentru deshidratarea soluției de hidroxid de sodiu pînă la concentrația C_1 și respectiv C_2, kcal/kg NaOH (se determină din diagramă).

Stadiul II. Topirea alcalină propriu-zisă. Efectul termic al acestui stadiu se compune din căldura de reacție, căldura de variație a concentrației agentului alcalin și căldura de evaporare a apei (în cazul topirii în vase deschise) :

$$Q_3 = Q_r + Q_{conc} - Q_{ev} \tag{5.191}$$

în care : Q_r reprezintă căldura de reacție ;
Q_{conc} — căldura de variație a concentrației agentului alcalin ;
Q_{ev} — căldura de evaporare a apei.

Pentru estimarea căldurii de reacție, Q_r, se calculează căldura de reacție molară, ΔH_r (kcal/mol), conform legii lui Hess :

$$\Delta H_r = \Delta H_{f\,R(ONa)x} + x\Delta H_{f\ Na_2SO_3} + x\Delta H_{f\,H_2O} - \Delta H_{f\,R(SO_3Na)x} - 2x\,\Delta H_{f\,NaOH}, \tag{5.192}$$

Înlocuind valorile cunoscute ale căldurilor de formare se obține :

$$\Delta H_r = \Delta H_{f\,R(ONa)x} - \Delta H_{f\,R(SO_3Na)x} - 125{,}6x \tag{5.193}$$

Căldurile de formare ale fenolaților, naftolaților și altor derivați oxigenați, care conțin un atom de sodiu sau potasiu în locul unui atom de hidrogen,

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.51

Efectele termice ale reacțiilor de neutralizare a fenolilor și naftolilor cu hidroxid de sodiu

Compusul hidroxilat	Efectul termic al reacției, —kcal/mol		
	Reactanții și produsele — în soluție	Produsele de reacție — solide	Reactanții și produsele — solide
Fenol	8,0	—1,3	7,3
Fenol (reacția cu KOH)	8,2	1,1	12,4
Clorfenoli			
orto-	9,3	12,6	—
para-	8,9	—	—
meta-	7,8	—	—
Nitrofenoli			
orto-	9,3	11,1	16,0
para-	8,9	6,2	12,7
meta-	8,4	6,3	11,3
Trinitrofenol (reacție cu KOH)	13,7	23,7	29,0
Rezorcină	8,2	—0,6	6,8
Pirogalol	6,4	—	9,4
Crezoli			
orto-	7,6	—	—
para-	7,8	—	—
Naftoli			
α—	2,8	—	—
β—	2,3	—	—

se determină din călduri de neutralizare. Tabelul 5.51 cuprinde valorile unor călduri de neutralizare a fenolilor și naftolilor cu hidroxid de sodiu, necesare unor astfel de calcule.

Efectul termic al variației concentrației agentului alcalin se estimează cu ajutorul diagramei din figura 5.9.

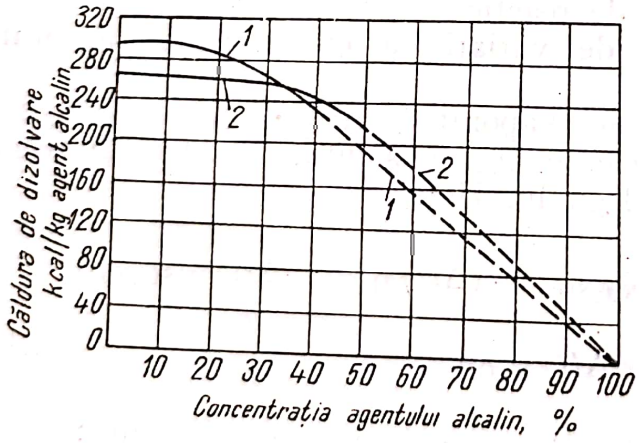


Fig. 5.9. Diagramă pentru determinarea căldurii de diluare a agentului alcalin cu apă:
1 — căldura de dizolvare a NaOH solid; *2* — căldura de dizolvare a KOH solid.

Pe axa ordonatelor se găsesc căldurile de dizolvare ale hidroxidului de sodiu sau potasiu solid în apă, iar pe axa absciselor conținutul de hidroxid în soluție.

Se poate imagina că procesul de topire alcalină are loc prin scoaterea hidroxidului din soluția apoasă, cu un consum de căldură q_1, urmată de dizolvarea

Scanned with OKEN Scanner

în apă a hidroxidului nereacționat, cu formarea unei soluții de concentrație C_1, eliminîndu-se cantitatea de căldură q_2. Aceste două mărimi — q_1 și q_2 — sînt date de relațiile :

$$q_1 = Gq' \tag{5.194}$$

$$q_2 = G_1 q'' \tag{5.195}$$

în care : G reprezintă cantitatea de hidroxid 100% încărcat, kg ;
G_1 — cantitatea de hidroxid nereacționat, care se va dizolva în apă, cu formarea soluției de concentrație C_1, kg ;
q' — căldura de dizolvare a hidroxidului 100%, cu formarea soluției de concentrația celei inițiale, kcal/kg hidroxid ;
q'' — căldura de formare a hidroxidului în soluția de concentrație C_1, kcal/kg hidroxid ;

Valorile q' și q'' se determină din diagrama din figura 5.8.

Căldura de variație a concentrației agentului alcalin, Q_{conc}, are, deci, expresia

$$Q_{conc} = G_1 q'' - Gq' \tag{5.196}$$

Căldura de evaporare a apei se calculează cu relația cunoscută

$$Q_{ev} = Wr \tag{5.197}$$

în care : W este cantitatea de apă evaporată în procesul topirii alcaline, kg ;
r — căldura de evaporare a apei, kcal/kg.

Efectul termic al procesului de topire alcalină a întregii cantități de sare a acidului sulfonic, încărcată în aparat, este dat final de expresia :

$$Q_3 = G_{sare} \frac{1\,000\ \eta}{M} \Delta H_r + G_1 q'' - Gq' - Wr \tag{5.198}$$

în care : G_{sare} este cantitatea de sare a acidului sulfonic, supusă topirii alcaline, kg ;
M — greutatea moleculară a sării ;
η — randamentul stadiului de topire alcalină, fracții masice.

BIBLIOGRAFIE

1. Aris R. *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Prentice Hall Inc., 1969.
2. Benson, S. W., Buss, J. H., J. Chem. Phys, **29**, 546, 1958.
3. Benson, S. W., Cruickshank, F. R., Golden, D. M., Haugen G. R., O'Neal, H. E., Rodgers, A. S., Shaw, R., Walsh, R. Chem. Review, **69**, 279, 1969.
4. Bescov, S. D. *Calcule tehno-chimice*, Ed. Tehnică, București, 1953.
5. Batuner, L. M. *Proțesî i apparatî organiceskogo sinteza i biohimiceskoi tehnologii*, Izd. Khimia, Moskva, 1966.
6. Banergle, S. C., Doraiswamy, L. K. Brit. Chem. Eng., **9**, 311, 1964.
7. Benjamin, Carrol, L. Chem. Education, **24** (8), 389, 1947.
8. Chidambaram, S. Brit. Chem. Eng., **12** (3), 399, 1967.
9. Ciola, R. Ind. Eng. Chem., **49**, 1789, 1957.
10. Cole, L. G., Gilbert, E. C., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5423, 1951.

Scanned with OKEN Scanner

11. Coleman, D. J., Pilcher, G. Trans. Faraday Soc., **62**, 821, 1966.
12. Cremer, H. W. *Chemical Engineering Practice*, vol 1, Butterworths. Scientific publications. London, 1956.
13. Currie, R. M., Bennett, C. O., Holcomb, D. E. Ind. Eng. Chem., **44**, 329, 1952.
14. Dodge, B. F. Brit. Chem. Eng., **7**, 683, 1962.
15. Dyatkina, M. E. Zh. Fiz. Khim., **28**, 377, 1954.
16. Franklin, J. L., J. Am. Chem. Sov., **72**, 4278, 1950.
17. Franklin, J. L. Ind. Eng. Chem., **41**, 1070, 1949.
18. Green, J. H. S. Chem. Ind. (London), 1215, 1960.
19. Hailov, V. S., Brandt, V. V. *Vvedenie v tehnologiiu osnovnogo organiceskogo sinteza*. Izd. Khimia, Leningrad, 1969.
20. Handrick, R. G. Ind. Eng. Chem., **48**, 1366, 1956.
21. Hastings, S. H., Nicholson, D. E., J. Phys. Chem., **61**, 730, 1957.
22. Hatton, W. E., Hildenbrand, D. L., Sinke, G. C., Stull, D. R., J. Chem. Eng. Data, **7**, 229, 1962.
23. Hobson, M., Weber, J. H. Chem. Engng., **64** (11), 245, 1957.
24. Holcomb, D. E., Dorsey, C. L., Jr., Ind. Eng. Chem., **41** 2788, 1949.
25. Hoogman, G. J. Proc. Natl. Acad. Sci., **47**, 1169, 1961.
26. Huggins, M. L., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4123, 1953.
27. Janz, G. J. *Estimation of Thermodynamic Properties of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1958.
28. Mac Wood, G., J. of Chem, Educ., **38** (7), 334, 1961.
29. Johnson, A. J., Huang, C. J. Can. J. Technol., **34**, 405, 1957.
30. Karapetianț, M. H. *Termodinamică chimică*, Ed. tehnică, București, 1956.
31. Kibler, G. M., Hunt, H., J. Phys. Chem., **53**, 955, 1949.
32. Klages, F. Chem. Ber., **82**, 358, 1949.
33. Koenig, F. O., Korne, F. H., Mohilner, D. M., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1029, 1961.
34. Kramers, H., Westerterp, H. *Khimiceskie reactori rascet i upravlenii imi*, Izd. Khimia, Moskva, 1967.
35. Long, L. A. Nature, **162**, 344, 1948.
36. Lothrop, W. C., Handrick, G. R. Chem. Revs., **44**, 419, 1949.
37. Lothrop, W. C., Handrik, G. R., Hainer, R. M., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3581, 1951.
38. Maslov, P. G., Maslov, Iu. P. Khim. Prom., **7**, 594, 1963.
39. Mc Cullough, J. P., Scott, D. W., Pennington, R. E., Hosseriloppp, J. A., Wadington, G., J. Am. Chem. Soc., **76**, 479, 1954.
40. Mc Cullough, J. P., Good, W. D., J. Phys. Chem., 1430, 1961.
41. Mc Evan, W. S., Rigg, M. W., J. Am. Chem. Soc., **73**, 4725, 1951.
42. Morgan, J. P., Lielmezs, J. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **4**, 383, 1965.
43. Othmer, D. F., Chen, H. T. Ind. Eng. Chem., **60**, 39, 1968.
44. Othmer, D. F., Mauer, P. W., Molinari, C. J., Kowalski, R. C. Ind. Eng. Chem., **49**, 125, 1957.
45. Othmer, D. F., Thakar, M. S. Ind. Eng. Chem., **44**, 1654, 1952.
46. Othmer, D. F., Yu. E. S. Ind. Eng. Chem., **60**, 22, 1968.
47. Othmer, D. F., Zudkevitch, D. Ind. Eng. Chem., **51**, 791, 1959.
48. Othmer, D. F., Josefowitz, S., Schmutzler, A. Ind. Eng. Chem. **40**, 883, 1948.
49. Pings, C. J. Physica, **29**, 243, 1963.
50. Planovskii, A. N., Gurevici, D. A. *Apparatura promişlenosti organiceskih poluproduktov i krasitelei*, Gosudarstvenoe naucinoe tehniceskoe izdatelistvo khimiceskoi literaturi, Moskva, 1961.
51. Rabb, A. Hydrocarbon Processing, 1969, **48** (6), 133, 1969.
52. Rihani, D. N., Doraiswamy, L. K. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **7**, 375, 1968.
53. Roberts, J. S., Skinner, H. A. Trans. Faraday, Soc., **45**, 339, 1949.
54. Scheibel, G. E. Ind. Eng. Chem., **46**, 1569, 1954.
55. Skinner, H. A., Springall, H. D. Nature, **162**, 343, 1948.

Scanned with OKEN Scanner

56. Smith, J. M., Caswell, B., Shaw, P. V. Ind. Eng. Chem., **56** (9), 41, 1964.
57. Souders, M., Mathews, C. S., Hurd, C. O. Ind. Eng. Chem., **41**, 1048, 1949.
58. Speros, D. M., J. Phys. Chem., **64** (11), 1723, 1960.
59. Storey, C. Brit. Chem. Eng., **9**, 164, 1964.
60. Van Rysselberghe, P., J. Chem. Phys., **36**, 1329, 1961.
61. Vîlcu, R., Ciorănescu, I. *Studii și cercetări de chimie*, **22**, 393, 1974.
62. Verma, K. K., Doraiswamy, L. K. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **4**, 389, 1965.
63. Wei, J. Ind. Eng. Chem., **58**, 55, 1966.
64. Young, J. A., Keith, J. E., Stehle, P., Dzombakw, C., Hunt, H. Ind. Eng. Chem., **48**, 1375, 1956.
65. * * * *Manualul inginerului chimist*, vol. I, Ed. tehnică, București, 1949.
66. * * * *Manualul inginerului chimist*, vol. II, Ed. tehnică, București, 1952.
67. * * * *Kratkii spravocinik fiziko-khimiceskih velicin*, Izd. Khimia, Moskva, 1965.
68. * * * *Procese și aparate în industria chimică*, Ed. tehnică, București, 1959.

Scanned with OKEN Scanner

6. CINETICA CHIMICĂ

6.1 OBIECTIVELE CINETICII CHIMICE

Indicarea viabilității unei reacții chimice și a probabilității sale în raport cu alte reacții termodinamic posibile nu constituie o garanție a desfășurării acesteia cu viteză măsurabilă, în condiții specificate de temperatură și presiune.

Stabilirea condițiilor în care reacții termodinamic posibile au loc cu viteză suficientă constituie unul din principalele obiective ale științei cineticii chimice.

Privită prin prisma ingineriei chimice cinetica reacțiilor are ca principale funcțiuni :

— stabilirea mecanismului de reacție ;

— obținerea datelor experimentale de viteză și corelarea lor în relații matematice ;

— proiectarea reactoarelor adecvate ;

— specificarea condițiilor de operare și a metodelor de control.

Din punct de vedere strict aplicativ cunoașterea mecanismului de reacție nu este absolut necesară, dar este de dorit deoarece aruncă o lumină suplimentară asupra variabilelor procesului. Pentru proiectare este suficientă interpretarea rezultatelor experimentale cu ajutorul unei ecuații de viteză, empirică sau semi-empirică, care să reprezinte convenabil, în limitele condițiilor de lucru, variația sistemului în timp. Pe baza acestei ecuații devine posibilă conceperea reactorului chimic, utilizînd metode adecvate fiecărui caz.

Astfel, din punct de vedere tehnic, problemele de realizare a unui proiect pot fi reduse la două :

— stabilirea unei ecuații de viteză pe baza datelor experimentale ;

— determinarea, prin intermediul ecuației de viteză, a volumului și a altor caracteristici ale reactorului necesare pentru obținerea unei producții date, în condiții impuse.

Scanned with OKEN Scanner

6.2 CLASIFICAREA REACȚIILOR CHIMICE

Maniera de abordare a unui studiu cinetic depinde de caracteristicile sistemului considerat și de natura reacțiilor chimice, ceea ce face necesară cunoașterea posibilităților de clasificare a acestora (tabelul 6.1).

Tabelul 6.1

Clasificarea reacțiilor chimice

Criteriul de clasificare	Tipuri de reacții	
A. Mecanism	1. Ireversibile 2. Reversibile 3. Simultane 4. Consecutive	
B. Molecularitate	1. Unimoleculare 2. Bimoleculare	
C. Ordin de reacție	1. Ordin integral (1, 2, 3) 2. Ordin fracționar și ordin zero	
D. Condiții de operare	1. Izoterme la volum constant 2. Izoterme la presiune constantă 3. Adiabate 4. Neadiabate și neizoterme	
E. Fazele implicate	1. Omogene	gaz—gaz lichid—lichid solid—solid
	2. Eterogene	Controlate de difuzie Controlate de reacția chimică
F. Catalizator	1. Catalitice 2. Necatalitice	

Alte clasificări folosesc drept criteriu dinamica procesului (sistem continuu, discontinuu, semicontinuu) și tipul de reactor, utilizat (reactor tubular continuu, reactor cu amestecare perfectă, baterii de reactoare etc.).

Aceste clasificări nu au caracter exclusiv. Astfel, reacția de obținere a anhidridei ftalice prin oxidarea *o*-xilenului cu aer este o reacție ireversibilă, de ordinul întîi, simultană cu reacțiile secundare, care are loc într-un reactor continuu tubular, cu strat fix sau fluidizat de catalizator.

În alegerea utilajului și a condițiilor de operare, cît și în proiectare, inginerul chimist se bazează, în principal, pe clasificarea în reacții omogene și eterogene, care pot avea loc în proces continuu sau în proces discontinuu.

Scanned with OKEN Scanner

Diferența netă dintre reacțiile omogene și cele eterogene este cauzată de influența factorilor fizici, care pot masca fenomenul chimic. Dacă în studiul reacțiilor omogene influența proceselor fizice este neglijabilă, în cazul reacțiilor eterogene influența acestora (de exemplu difuzia) este considerabilă.

6.3. VITEZA DE REACȚIE

6.3.1 DEFINIREA VITEZEI DE REACȚIE

Pe parcursul desfășurării reacției chimice concentrațiile reactanților scad continuu. S-a stabilit experimental că, în general, viteza de reacție descrește pe măsura scăderii concentrației reactanților. Cu scopul de a calcula mărimea adecvată a reactorului necesar pentru fabricarea unui produs dat, cu o productivitate impusă, inginerul proiectant trebuie să cunoască modul în care viteza de reacție variază cu concentrația reactanților, în fiecare moment, în orice punct din reactor. Întrucît viteza de reacție variază, de asemenea, cu temperatura, pentru proiectarea reactorului devine necesară găsirea unei ecuații de viteză, care să exprime viteza de reacție ca funcție de concentrație și temperatură.

Din punct de vedere cantitativ, viteza de reacție se definește ca numărul de unități de masă dintr-un component care se formează sau se transformă în unitatea de timp, t, pe unitatea de volum, V, a sistemului.

Matematic, această definiție poate fi exprimată în mai multe moduri.

a) În funcție de unitatea de volum de fluid, V :

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{moli formați din componentul } i}{(\text{unitatea de volum de fluid}) \times (\text{timp})} \tag{6.1}$$

b) În funcție de unitatea de volum de reactor, V_r (dacă viteza de reacție este diferită de viteza exprimată în funcție de unitatea de volum de fluid) :

$$r_i' = \frac{1}{V_r}\frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{moli formați din componentul } i}{(\text{unitatea de volum de reactor}) \times (\text{timp})} \tag{6.2}$$

c) În funcție de unitatea de suprafață de separație în sisteme de două fluide sau în funcție de unitatea de suprafață de solid în sisteme gaz-solid, S, :

$$r_i'' = \frac{1}{S}\frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{moli formați din componentul } i}{(\text{unitatea de suprafață}) \times (\text{timp})} \tag{6.3}$$

d) În funcție de unitatea de masă de solid, W, în sistemele fluid-solid :

$$r_i''' = \frac{1}{W}\frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{moli formați din componentul } i}{(\text{unitatea de masă de solid}) \times (\text{timp})} \tag{6.4}$$

În sistemele omogene, volumul de fluid din reactor este aproape întotdeauna identic cu volumul reactorului. În acest sistem nu se face nici o deo-

Scanned with OKEN Scanner

sebire între V și V_r. Reactoarele cu umplutură și cu strat fluidizat pentru reacții omogene reprezintă singura excepție de la această regulă. În sistemele eterogene se întîlnesc toate aceste definiții ale vitezei de reacție.

Atunci cînd volumul sistemului rămîne constant, viteza se exprimă prin variația concentrației, C, în unitatea de timp:

$$r = -\frac{\mathrm{d}(n_i/V)}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}C_i}{\mathrm{d}t} \tag{6.5}$$

În termeni de cantitatea de reactant care a fost transformată în timpul t (adică în funcție de cantitatea de produs format), $x = n_0 - n$, viteza de reacție se exprimă prin relația:

$$r = +\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \tag{6.6}$$

În termeni generali, ecuația de viteză se poate exprima în forma:

$$r = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = kf(n_1, n_2, \ldots, n_i) \tag{6.7}$$

În relația (6.7) se observă separarea efectelor cantităților n_i de efectele celorlalte variabile.

Termenul k este numit viteză de reacție specifică sau coeficient de viteză sau constantă de viteză. Prin definiție, această mărime este independentă de masele componentelor, dar este influențată de toate celelalte variabile care afectează viteza de reacție.

Expresia generalizată a vitezei de reacție are forma:

$r = f$ (variabilele sistemului), adică:

$$r = f(T, p_1, p_2, \ldots, p_i)$$

în care: T reprezintă temperatura;

p_i — presiunea parțială a componentului i.

Aceasta este o relație funcțională a cărei formă rămîne aceeași indiferent de modul în care se alege definirea vitezei de reacție; la trecerea de la o ecuație de definire la alta se modifică numai constantele de proporționalitate și dimensiunile acestora.

6.3.2 MOLECULARITATE. ORDIN DE REACȚIE

După cum reiese din tabelul 6.1 molecularitatea și ordinul de reacție constituie criterii de clasificare a reacțiilor chimice.

Molecularitatea reprezintă numărul de molecule care participă efectiv în actul elementar al reacției chimice. Din acest punct de vedere se deosebesc reacții unimoleculare, bimoleculare și, rareori, trimoleculare.

Ordinul reacției chimice este, în esență, un concept matematic. Viteza unei reacții chimice este proporțională cu produsele unor anume puteri ale concentrațiilor sau maselor active. Astfel, pentru o reacție chimică de forma:

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} + c\mathrm{C} \rightarrow l\mathrm{L} + m\mathrm{M} + \ldots$$

Scanned with OKEN Scanner

se poate scrie următoarea ecuație de viteză :

$$r_A = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt} = k\left(\frac{n_A}{V}\right)^p\left(\frac{n_B}{V}\right)^q\left(\frac{n_C}{V}\right)^r =$$

$$= k\left(\frac{n_{AO}-x}{V}\right)^p\left(\frac{n_{BO}-bx/a}{V}\right)^q\left(\frac{n_{CO}-cx/a}{V}\right)^r \qquad (6.8)$$

în care : n_{AO}, n_{BO} și n_{CO} reprezintă cantitățile inițiale ale reactanților, exprimate în moli, pentru procesele discontinui, și în moli pe unitatea de alimentare, pentru procesele continui ;

$x = n_{AO} - n_A$ — scăderea numărului de moli de reactant A în timpul t.

În această ecuație suma exponenților $n = p + q + r$ este ordinul global al reacției ; p, q și r reprezintă ordinul de reacție parțial în raport cu substanțele A, B, respectiv C.

Ordinul de reacție parțial este numai rareori egal cu coeficientul stoichiometric și poate lua valori fracționare, negative sau zero, dar cel mai frecvent 1 și 2, mai rar 3. Mai mult încă, la reacții complexe din punct de vedere cinetic ordinul de reacție poate varia cu concentrația reactanților, modificîndu-se pe măsura desfășurării reacției.

În cazul în care stoichiometria ecuației chimice reprezintă mecanismul real al reacției ordinul și molecularitatea sînt numeric egale.

În majoritatea cazurilor, ordinul de reacție și molecularitatea au valori diferite (tabelul 6.2).

Pentru o reacție de ordinul n, k are dimensiunile $[T^{-1}]\,[C^{1-n}]$.

Ecuația de viteză se poate exprima în termeni de :

— concentrația componenților

$$r_A = k\,(C_A)^p\,(C_B)^q\,(C_C)^r \qquad (6.9)$$

— presiunile parțiale ale componenților în fază gazoasă

$$r_A = k_p\,(p_A)^p(p_B)^q(p_c)^r \qquad (6.10)$$

— coeficienții de activitate

$$r_A = k_{Ac}\,(\gamma_A C_A)^p(\gamma_B C_B)^q(\gamma_c C_c)^r \qquad (6.11)$$

$$r_A = k_{Ay}\,(\gamma_A y_A)^p(\gamma_B y_B)^q(\gamma_C y_c)^r \qquad (6.12)$$

$$r_A = k_{Ap}(\gamma_A p_A)^p(\gamma_B p_B)^q(\gamma_C p_c)^r \qquad (6.13)$$

În aceste relații, r_A reprezintă viteza de reacție în raport cu reactantul limitant A, iar coeficienții de activitate sînt corelați cu activitatea, a, și fugacitatea, f, astfel :

$$a = \gamma C$$
$$a = \gamma y \qquad (6.14)$$
$$f = \gamma p$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6.2

Ecuații de viteză pentru reacții la volum și temperatură constantă

Tipul de reacție	Ecuația de viteză	Forma integrată
Reacții ireversibile		
Ordinul întîi $A \rightarrow$ produse	$\frac{dx}{dt} = k(C_{A_0} - x)$	$t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A_0}}{C_{A_0} - x}$
Ordinul doi $A + B \rightarrow$ produse sau $2A \rightarrow$ produse	$\frac{dx}{dt} = k(C_{A_0} - x)(C_{B_0} - x)$ pentru $C_{A_0} \neq C_{B_0}$ $C_{A_0} = C_{B_0}$	$t = \frac{1}{k(C_{B_0} - C_{A_0})} \ln \frac{C_{A_0}(C_{B_0} - x)}{C_{B_0}(C_{A_0} - x)}$ $t = \frac{1}{k}\left(\frac{1}{C_{A_0} - x} - \frac{1}{C_{A_0}}\right)$
Ordinul n $A \rightarrow$ produse	$\frac{dx}{dt} = k(C_{A_0} - x)^n$	$t = \frac{1}{k(n-1)}\left[\frac{1}{(C_{A_0} - x)^{n-1}} - \frac{1}{C_{A_0}^{n-1}}\right]$
Reacții reversibile		
Reacții de ordinul întîi, ambele direcții. $A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} M$	$\frac{dx}{dt} = k_1(C_{A_0} - x) - k_2(C_{M_0} - x)$	$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \cdot \ln \frac{k_1 C_{A_0} - k_2 C_{M_0}}{k_1(C_{A_0} - x) - k_2(C_{M_0} + x)}$
Reacții de ordinul doi, ambele direcții. $A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} M + N$	Dacă $C_{A_0} = C_{B_0}$ și $C_{M_0} = C_{N_0} = 0$ $\frac{dx}{dt} = k_1(C_{A_0} - x)^2 - k_2 x^2$ $K_c = k_1/k_2$	$t = \frac{\sqrt{K_c}}{2k_1 C_{A_0}} \cdot \ln \frac{C_{A_0} + x[1/(\sqrt{K_c}) - 1]}{C_{A_0} - x[1/(\sqrt{K_c}) + 1]}$

Scanned with OKEN Scanner

în care : C reprezintă concentrația soluției ;
y — fracția molară ;
p — presiunea parțială.

Tabelul 6.3 cuprinde ecuațiile de viteză pentru o reacție de ordinul 1, în termeni de variabilele de mai sus.

Tabelul 6.3

Ecuații de viteză pentru o reacție de ordinul I

Variabilă	Ecuația de viteză	Unitățile lui k
Concentrația	$r = k_C C$	s^{-1}
Presiunea parțială	$r = k_p p$	mol g/cm³·s·atm
Fracție molară	$r = k_y y$	mol g/cm³·s
Activitate	$r = k_{ac}\gamma C$	s^{-1}
Activitate	$r = k_{ap}\gamma p$	mol g/cm³·s·atm
Activitate	$r = k_{ay}\gamma y$	mol g/cm³·s

6.3.3 FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ VITEZA DE REACȚIE

Viteza de reacție este influențată de o serie de factori care acționează asupra constantei de viteză conform următoarei relații generale :

$$k = k\ (T,\ p,\ \text{mediu de reacție, catalizator}) \qquad (6.15)$$

Deși nu există o ecuație generală care să redea influența tuturor factorilor asupra lui k, teoria dispune de relații care redau satisfăcător dependența lui k de temperatură, tărie ionică (la reacții ionice), constantă dielectrică sau catalizatori.

6.3.3.1 Influența temperaturii

Temperatura este factorul care influențează în măsura cea mai mare viteza reacției chimice.

Relația care exprimă această dependență este relația lui Arrhenius :

$$k = A\ e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (6.16)$$

în care : A este constanta de acțiune sau factorul preexponențial ;
E — energia de activare ;
R — constanta universală a gazelor ;
T — temperatura.

Se consideră că ecuația lui Arrhenius reprezintă efectul temperaturii atît de exact încît, atunci cînd apar deviații, acestea conduc la concluzia că reacțiile sînt complexe sau limitate de factori fizici (de exemplu difuzia sau adsorbția). Creșterea exponențială a vitezei de reacție cu temperatura, conform legii lui Arrhenius este reprezentată în figura 6.1, *a*.

Scanned with OKEN Scanner

În anumite cazuri particulare, variația vitezei de reacție cu temperatura nu este de tipul reprezentat în figura 6.1, *a* ci are aspectul redat în figura 6.1, *b*, *c*, *d*. Figura 6.1 corespunde următoarelor situații :

a. Comportare normală, creștere exponențială a vitezei de reacție cu temperatura ;

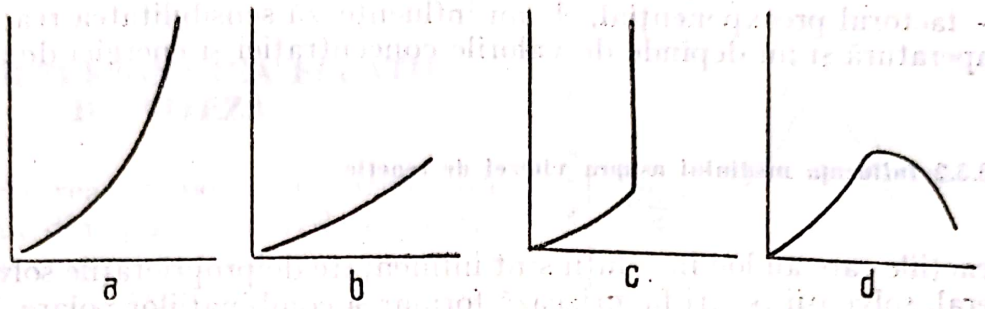


Fig. 6.1. Variația vitezei de reacție cu temperatura :
a — creștere exponențială a vitezei de reacție cu temperatura ; *b* — reacții eterogene — creștere relativ lentă a vitezei de reacție cu temperatura ; *c* — reacții cu explozie — creștere rapidă, a vitezei de reacție la temperatura de aprindere ; *d* — reacții catalitice controlate de viteza de adsorbție, gradul de adsorbție scade cu creșterea temperaturii.

b. Reacții eterogene, dominate de rezistența la difuzie între faze ; creștere relativ lentă a vitezei de reacție cu temperatura ;

c. Reacții cu explozie, unde creșterea rapidă a vitezei are loc la temperatura de aprindere ;

Tabelul 6.4

Corelația energie de activare-viteza reacției chimice

Energia de activare, kcal/mol	Caracterul reacției
$E < 10$	Reacția are loc instantaneu la temperatură obișnuită
$10 < E < 70$	Reacția decurge cu viteză măsurabilă
$E > 70$	Reacția nu are practic loc — viteza de reacție aproximată de zero

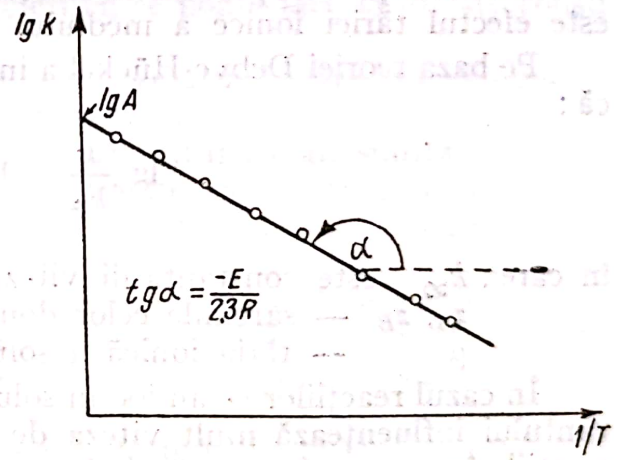


Fig. 6.2. Reprezentarea grafică a ecuației lui Arrhenius

d. Reacții catalitice, controlate de viteza de adsorbție, în care gradul de adsorbție scade cu temperatura, după o anumită limită.

Termenul E din ecuația lui Arrhenius, numit energie de activare reprezintă căldura de formare a complexului activat, sau, cu alte cuvinte, reprezintă bariera de energie care trebuie învinsă pentru ca reacția să fie posibilă.

Experimental, s-a stabilit următoarea corelație între valorile energiei de activare și viteza reacțiilor chimice (tabelul 6.4).

Reprezentarea grafică a ecuației lui Arrhenius în coordonatele $\lg k - 1/T$ (figura 6.2) este o dreaptă din a cărei pantă se determină energia de activare.

Scanned with OKEN Scanner

S-a constatat experimental că :

— reacțiile cu energii de activare mari sînt foarte sensibile la variațiile de temperatură ; reacțiile cu energii de activare mici sînt relativ insensibile ;

— o reacție dată este mult mai sensibilă față de temperatură, pentru temperaturi joase, și mai puțin sensibilă pentru temperaturi ridicate ;

— factorul preexponențial, A, nu influențează sensibilitatea reacției față de temperatură și nu depinde de valorile concentrației și energiei de activare.

6.3.3.2 Influența mediului asupra vitezei de reacție

Reacțiile care au loc în soluții sînt influențate de proprietățile solventului. În general, solvenții polari favorizează formarea combinațiilor polare. În cazul reacțiilor ionice constanta dielectrică influențează forța de atracție sau respingere dintre ioni, pe baza legii lui Coulomb. În cazul în care complexul activat al etapei celei mai lente a reacției se formează din ionii de același semn forța de respingere va scade cu creșterea constantei dielectrice, favorizînd formarea complexului activat, ceea ce are ca urmare creșterea vitezei de reacție.

La reacții între ionii de semn opus atracția ionilor în vederea formării complexului activat este cu atît mai mare, cu cît constanta dielectrică este mai mică.

Un alt aspect important al efectului mediului asupra reacțiilor în soluție este efectul tăriei ionice a mediului asupra reacțiilor reactanților ionizați.

Pe baza teoriei Debye-Hückel a interacțiunilor ionice în soluție s-a arătat că :

$$\lg \frac{k}{k_\infty} = 1{,}02\, z_A z_B \mu^{1/2}, \qquad (6.17)$$

în care : k_∞ este constanta de viteză la diluție infinită ;
z_A, z_B — sarcinile celor două specii reactante ;
μ — tăria ionică a soluției.

În cazul reacțiilor ce au loc în soluții diluate de neelectroliți natura dizolvantului influențează mult viteza de reacție. Dizolvanții polari favorizează reacțiile în care se formează produse polare, în timp ce reacțiile în care nu se modifică polaritatea substanțelor nu sînt influențate de schimbarea dizolvantului.

6.3.3.3 Influența catalizatorului

Conform teoriei stării de tranziție catalizatorul reduce bariera de energie potențială pe care trebuie s-o depășească reactanții pentru a forma produse. Această scădere de energie se reflectă în scăderea corespunzătoare a energiei de activare a reacției, ceea ce conduce la creșterea vitezei de reacție (figura 6.3).

Scanned with OKEN Scanner

Din punct de vedere cinetic, concentrația catalizatorului fiind constantă în timpul reacției, nu influențează ordinul de reacție, fiind cuprinsă în constanta de viteză. De asemenea, catalizatorii nu influențează echilibrul sau punctul final al reacției, care sînt controlate termodinamic.

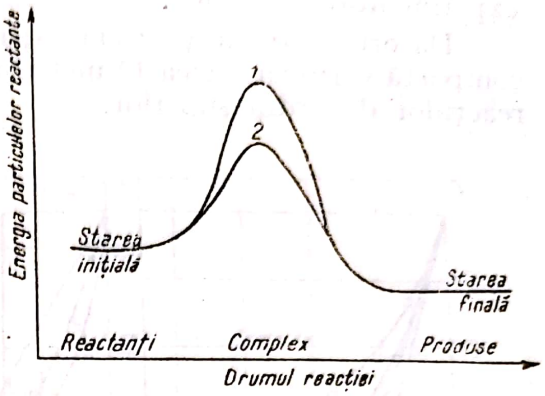


Fig. 6.3. Influența catalizatorului asupra energiei de activare

1 — în absența catalizatorului, complexul are o energie potențială mare, care duce la o viteză mică de reacție ; *2* — în prezența catalizatorului creșterea de energie mai coborîtă permite o viteză de reacție mai mare.

6.4 DETERMINAREA ECUAȚIEI DE VITEZĂ

Orice reacție poate fi considerată elucidată din punct de vedere cinetic dacă se cunosc ordinul de reacție și constanta de viteză precum și variația acesteia cu temperatura. Nu există nici o metodă generală de măsurarea vitezei de reacție, determinarea acesteia fiind posibilă numai pe cale experimentală.

Stabilirea ecuației de viteză a recației studiate implică următoarele două etape :

— definirea vitezei de reacție în raport cu constituentul cel mai important sau cel mai ușor de determinat, deși referirea se poate face la oricare constituent ;

— urmărirea desfășurării reacției prin urmărirea variației compoziției sistemului cu ajutorul metodelor fizice sau chimice.

Metodele fizice se bazează pe unele proprietăți fizice ale substanțelor cum ar fi : densitatea, presiunea, indicele de refracție, conductibilitatea termică, *p*H-ul, potențialul redox, aplicîndu-se, de fiecare dată, procedeul experimental cel mai simplu. În alte situații este mai convenabil să se treacă la analiza chimică a probelor luate continuu sau discontinuu din mediul de reacție.

În toate cazurile este necesar să se stabilească foarte exact condițiile de reacție pentru fiecare sistem, în special temperatura, care este variabila ce influențează cel mai mult viteza de reacție.

Abordarea cinetică a sistemelor trebuie făcută diferențiat, în funcție de tipul de reacții implicate și de tipul procesului (omogen sau eterogen).

Pentru sistemele omogene, influența proceselor fizice este neglijabilă, în timp ce în procesele eterogene difuzia poate fi treapta determinantă de viteză și, ca urmare, trebuie să se lucreze în domeniul cinetic.

6.4.1 REACȚII OMOGENE

Metoda generală pentru determinarea ordinului de reacție constă, în principiu, în postularea, pe baza unor analogii, sau a unor aprecieri calitative asupra rezultatelor experimentale, a unei formule probabile sau posibile pentru expresia vitezei.

Scanned with OKEN Scanner

Integrarea acestei formule diferențiale permite compararea cineticii propuse cu rezultatele experimentale. Criteriul de validitate a formulei propuse este faptul că, coeficientul de proporționalitate, k, calculat pe baza rezultatelor experimentale, rămîne efectiv constant, în limita de precizie a măsurătorilor.

Datorită dificultăților care apar la integrare și a calculelor laborioase care comportă verificări, această metodă prin tatonări se dovedește dificilă în cazul reacțiilor de ordin superior.

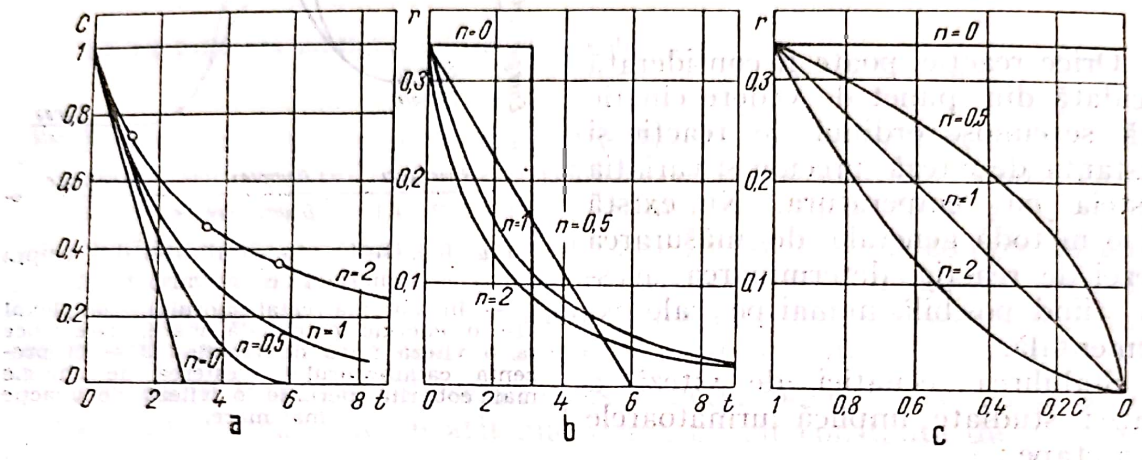


Fig. 6.4. Seturi de date experimentale :
a — concentrație-timp ; *b* — viteză de reacție-timp ; *c* — viteză de reacție-concentrație.

Pentru determinarea ordinului unei reacții există mai multe metode a căror aplicabilitate depinde de natura datelor experimentale obținute (concentrație funcție de timp, viteză funcție de timp sau viteză funcție de concentrație — figura 6.4) cît și de precizia dorită.

Ceea ce interesează, în primul rînd, în investigarea experimentală este determinarea expresiei vitezei de reacție și mai puțin a valorii exacte a constantelor, ceea ce necesită metode directe, care să permită obținerea unui răspuns imediat din datele experimentale. Astfel, dacă viteza scade proporțional cu concentrația, reacția este de ordinul 1 ; o dependență mai mult sau mai puțin pronunțată indică o reacție de ordin mai ridicat sau mai scăzut sau, eventual zero.

Pentru setul de date concentrație-timp, dealtfel cele mai accesibile experimental, reacția de ordinul unu se recunoaște imediat deoarece timpul de înjumătățire (adică timpul necesar pentru reducerea concentrației de la valoarea ei inițială la jumătate, de la jumătate la sfert ș.a.m.d.) este constant ; pentru reacția de ordin zero, sau aproape zero, al cărei timp de înjumătățire scade progresiv, este caracteristică o curbă cu pantă constantă, iar pentru reacțiile de ordin superior este caracteristică creșterea uniformă a timpului de reacție.

Aceste aspecte particulare permit o primă aproximare a ordinului de reacție. De asemenea, se poate face o diferențiere sigură și directă între reacțiile de ordin inferior și acelea de ordin superior lui 2, pe baza reprezentării grafice

(figura 6.5) a concentrației reactantului neconsumat sau a produsului format, în funcție de timpul de reacție, explicitată prin relația :

$$C_0 - x = \frac{C_0}{1 + kC_0 t} \tag{6.18}$$

După cum reiese din figura 6.5 această relație este reprezentată grafic de o hiperbolă echilateră. Folosind proprietatea hiperbolei echilatere de a determina cu asimptotele sale, pe o secantă arbitrară, două segmente egale, se poate verifica dacă reacția studiată este sau nu de ordinul doi astfel :

— se fixează pe abscisă timpul de înjumătățire al reacției (segmentul $\overline{OD_1}$);

— se măsoară un segment de mărime egală în sensul negativ al abscisei ($\overline{OD_2}$) ;

— perpendiculara ridicată din punctul D_2 reprezintă asimptota ;

— se verifică dacă o secantă dusă prin două puncte experimentale arbitrar alese pe curbă satisfac proprietatea hiperbolei echilatere.

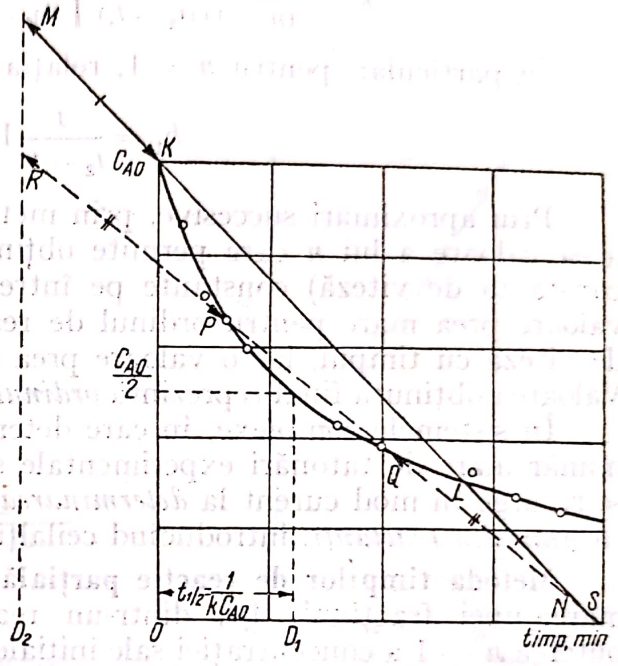


Fig. 6.5. Stabilirea grafică a ordinului de reacție cu ajutorul curbelor concentrație-timp

Avantajele metodelor prezentate sînt următoarele :

— posibilitatea orientării rapide în decursul cercetării ;

— restrîngerea domeniului de încercări pentru aplicarea unor metode mai generale și mai precise, bazate pe aproximări succesive.

Corespunzător setului de valori experimentale de care se dispune (concentrație-timp, viteză-concentrație, viteză-timp) (figura 6.4) metodele de determinare a ordinului de reacție se împart în metode integrale și metode diferențiale, în funcție de forma ecuațiilor cinetice.

6.4.1.1 Date concentrație-timp

Metoda de analiză integrală. Stabilirea ordinului de reacție din date experimentale concentrație-timp se poate realiza prin metoda de analiză integrală.

Pentru ecuația de viteză de ordinul n :

$$\frac{dx}{dt} = k(n_0 - x)^n \tag{6.19}$$

Scanned with OKEN Scanner

se poate scrie, pentru condițiile limită

$$\begin{array}{lll} \text{la} & t = t_1 & x = x_1 \\ & t = t_2 & x = x_2 \end{array} \tag{6.20}$$

forma integrată :

$$k_n = \frac{1}{(n-1)(t_2 - t_1)} \left[\frac{1}{(n_0 - x_2)^{n-1}} - \frac{1}{(n_0 - x_1)^{n-1}} \right] \tag{6.21}$$

În particular, pentru $n = 1$, relația (6.21) devine :

$$k_1 = \frac{1}{t_2 - 1} \ln \frac{x_0 - x_1}{x_0 - x_2} \tag{6.22}$$

Prin aproximări succesive, prin metode numerice sau grafice, se găsește acea valoare a lui n care permite obținerea unei viteze specifice, k, (adică constanta de viteză) constante pe întregul interval de reacție. Adoptînd o valoare prea mare pentru ordinul de reacție rezultă o creștere a constantei de viteză cu timpul, iar o valoare prea mică a acestuia are un efect invers. Valoarea obținută final reprezintă *ordinul global aparent al reacției*.

În sistemele complexe, în care determinarea ordinului global implică un număr mare de tatonări experimentale și de aproximări succesive în calcul, se recurge în mod curent la *determinarea ordinului parțial al reacției în raport cu unul din reactanți*, introducînd ceilalți reactanți în exces mare.

Metoda timpilor de reacție parțială. Timpul necesar pentru transformarea unei fracțiuni, $1/l$, dintr-un reactant este invers proporțional cu puterea $n - 1$ a concentrației sale inițiale :

$$t_{1/l} = \frac{\left(\frac{l}{l-1}\right)^{n-1} - 1}{(n-1)k_n} \frac{1}{C_0^{n-1}} \quad n \neq 1 \tag{6.23}$$

În particular, pentru timpul de înjumătățire, relația (6.23) devine :

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n} \frac{1}{C_0^{n-1}} \tag{6.24}$$

Prin logaritmare se obține expresia :

$$\lg t_{1/2} = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{k_n(n-1)} - (n-1) \lg C_0 \tag{6.25}$$

Reprezentarea grafică în coordonatele $\lg t_{1/2} - C_0$ este o linie dreaptă cu panta $1 - n$, care servește la determinarea ordinului de reacție, n, și a constantei de viteză, k.

Întrucît metoda necesită perechi de date experimentale dificil de obținut cu precizie, utilitatea sa practică este limitată.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

6.4.1.2 Date viteza — concentrație. Metoda diferențială

În general, experiența nu furnizează direct valoarea vitezei de reacție. Metoda diferențială permite obținerea datelor de viteză prin diferențierea grafică a curbelor experimentale concentrație-timp (figura 6.6).

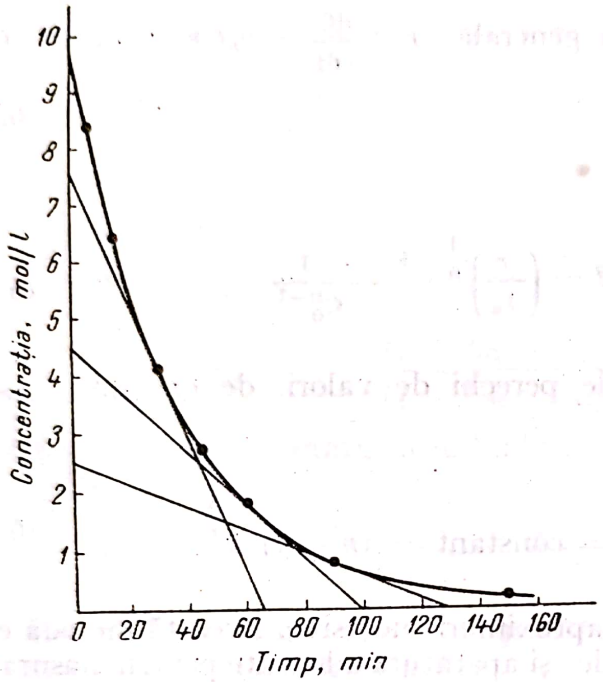


Fig. 6.6. Metoda diferențială de obținere a datelor de viteză pe baza curbelor experimentale concentrație-timp.

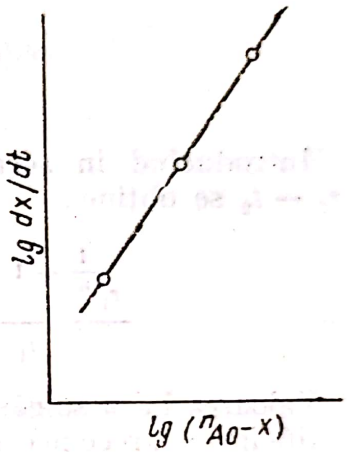


Fig. 6.7. Metoda diferențială de obținere a datelor de viteză pe baza curbelor experimentale viteză-concentrație

După cum reiese din figură, diferențierea se face prin trasarea tangentelor în diferite puncte ale curbelor. Dispunînd de perechile de valori viteză concentrație, prin logaritmarea ecuației de viteză se obține:

$$\lg r = \lg k + n \lg C \tag{6.26}$$

Această relație poate servi la determinarea ordinului de reacție n, fie grafic, din reprezentarea $\lg r - \lg C$, fie prin calcul, luînd valorile corespunzătoare la două puncte diferite.

În primul caz, panta dreptei reprezintă chiar ordinul de reacție (figura 6.7); în al doilea caz acesta se obține scriind ecuația logaritmată pentru două puncte și scăzînd membru cu membru:

$$n = \frac{\lg r_1 - \lg r_2}{\lg C_1 - \lg C_2} \tag{6.27}$$

Această metodă este utilă și pentru determinarea unor ordine de reacție fracționare; de asemenea, pentru indicarea modului de variație a ordinului în decursul reacției.

6.4.1.3 Date viteza-timp

Pentru situațiile în care este posibilă măsurarea continuă a vitezei de reacție, obținerea unei relații viteză-timp conduce la obținerea ordinului de reacție pentru care constanta de viteză își menține aceeași valoare pe parcursul reacției.

Astfel, plecînd de la expresia generală : $r = \frac{dC}{dt} = k_n C^n$, se obține $C = \left(\frac{r}{k_n}\right)^{\frac{1}{n}}$ (6.28)

pentru $n \neq 1$ se găsește că :

$$(n-1)\, k_n\, t = \left(\frac{r}{k_n}\right)^{\frac{1}{n}-1} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \tag{6.29}$$

Introducînd în această relație perechi de valori, de exemplu $r_1 \leftrightarrow t_1$ și $r_2 \leftrightarrow t_2$ se obține :

$$\frac{r_1^{\frac{1}{n}-1} - r_2^{\frac{1}{n}-1}}{t_1 - t_2} = \text{constant} = (n-1)\, k_n^{\frac{1}{n}} \tag{6.30}$$

Valoarea lui n se găsește prin aproximări succesive. Această metodă este mai dificilă deoarece necesită procedee și aparatură adecvate pentru măsurarea continuă a vitezei de reacție.

Dacă pentru sistemele de reacții simple, determinarea ordinului de reacție, și implicit a constantei de viteză, prin una din metodele descrise mai sus prezintă un grad de dificultate relativ mic, în sensul că este suficientă cunoașterea variației concentrației unei singure substanțe, pentru sistemele de reacții complexe se impune stabilirea variației în timp a mai multor concentrații. În acest caz problema se rezolvă de obicei prin admiterea unor ipoteze simplificatoare în funcție de tipul sistemelor de reacție considerate.

6.4.2 REACȚII REVERSIBILE

Din punct de vedere termodinamic, toate reacțiile pot fi considerate reversibile, dar de cele mai multe ori apariția reacției inverse, de recompunere a reactanților din produse, este prea neînsemnată pentru a fi detectabilă. Forma generală a unei reacții reversibile de ordinul întîi este :

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

Viteza de transformare a componentei A este :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = C_{A0}\frac{dx_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B = k_1 (C_{A0} - C_{A0} x_A) - k_2 (C_{B0} + C_{A0} x_A) \quad (6.31)$$

în care x_A reprezintă gradul de transformare al componentei A.

Viteza globală a reacției reversibile este dată de diferența vitezelor de reacție în cele două sensuri ; egalitatea vitezelor definește starea de echilibru.

La echilibru ($x = x_e$) viteza este nulă, adică :

$$\frac{dC_A}{dt} = 0 \quad (6.32)$$

de unde :

$$k_1(C_{A0} - C_{A0}x_{Ae}) - k_2(C_{B0} + C_{A0}x_{Ae}) = 0 \quad (6.33)$$

sau :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{B0} + C_{A0}x_{Ae}}{C_{A0} - C_{A0}x_{Ae}} = K \quad (6.34)$$

în care : K este constanta de echilibru

de unde :

$$x_{Ae} = \frac{K - C_{B0}/C_{A0}}{K + 1} \quad (6.35)$$

Combinînd relațiile (6.31, 6.34 și 6.35) se obține ecuația vitezei de reacție în funcție de conversia la echilibru :

$$\frac{dx_A}{dt} = (k_1 + k_2)(x_{Ae} - x_A) \quad (6.36)$$

Ecuația poate fi integrată dacă se exprimă conversiile în termeni de conversia la echilibru, cînd reacția poate fi considerată ireversibilă, de ordin pseudo unu :

$$-\ln\left(1 - \frac{x_A}{x_{Ae}}\right) = -\ln\frac{C_A - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} = k_1\left(1 + \frac{1}{k}\right)t = (k_1 + k_2)t \quad (6.37)$$

Reprezentarea grafică a acestei ecuații (fig. 6.8) este o dreaptă cu panta $k_1(1 + 1/K) = k_1 + k_2$ și, folosind relația (6.34), se poate calcula valoarea fiecărei constante de viteză în parte.

Pentru o reacție de ordinul 2, de forma

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C + D$$

Viteza de transformare a componentei A este :

$$\frac{dx_A}{dt} = k_1\left[(C_{A0} - C_{A0}x_A)(C_{B0} - C_{A0}x_A) - \frac{1}{K}(C_{C0} + C_{A0}x_A)(C_{D0} + C_{A0}x_A)\right] \quad (6.38)$$

Scanned with OKEN Scanner

Admițînd ipotezele simplificatoare :

$$C_{A0} = C_{B0} \text{ și}$$

$$C_{C0} = C_{D0} = 0$$

se obține următoarea relație pentru x_{Ae} :

$$x_{Ae} = \frac{K - \sqrt{K}}{K - 1} \tag{6.39}$$

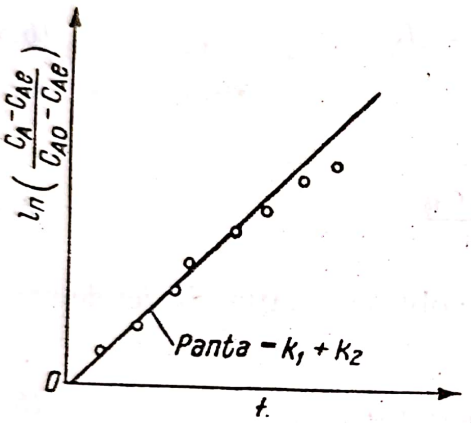


Fig. 6.8. Date de viteză pentru reacții reversibile de ordinul 1

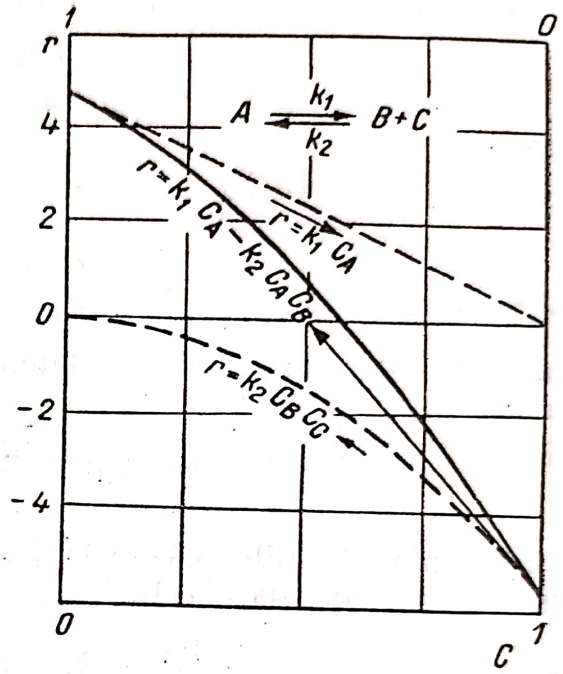


Fig. 6.9. Date de viteză pentru reacții reversibile de ordinul 2

Pentru o reacție reversibilă de formă

$$A \rightleftarrows B + C$$

în care reacția directă este de ordinul întîi, iar reacția inversă de ordinul doi, viteza totală este dată de relația :

$$r = k_1 C_{A0} - k_2 C_B C_C \tag{6.40}$$

și este reprezentată în figura 6.9.

6.4.3 REACȚII COMPLEXE

6.4.3.1 Ecuații de viteză

Cunoașterea cineticii reacțiilor complexe prezintă o importanță considerabilă deoarece aceste reacții se întîlnesc frecvent în tehnologia chimică organică. Ele apar cu preponderență în transformările cu stoichiometrie ridicată, cum ar fi oxidările, precum și în sistemele catalitice, atît omogene cît și eterogene.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6.5

Ecuații de viteză ale unor reacții complexe

Tipul reacțiilor	Bilanțul de masă exprimat în număr de moli	Ecuațiile de viteză
$2A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$		$-\frac{dn_A}{dt} = \frac{k_1 n_A^2}{V}$ $\frac{dn_B}{dt} = +\frac{k_1 n_A^2}{V} - k_2 n_B = \frac{k_1}{V}\left(\frac{n_{A_0}}{1 + k_1 n_{A_0} t/V}\right) - k_2 n_B$
$2A \xrightarrow{k_1} B$ $2B \xrightarrow{k_2} C$	$n_{B_0} = n_{C_0} = 0$ $n_{A_0} = n_A + 2n_B + 4n_C$	$\frac{dn_A}{dt} = -\frac{k_1 n_A^2}{V}$ $\frac{dn_B}{dt} = \frac{k_1 n_A^2}{V} - \frac{k_2 n_B^2}{V}$ $\frac{dn_C}{dt} = \frac{k_2 n_B^2}{V} = \frac{k_2}{V}\left(\frac{n_{A_0} - n_A - 4n_C}{2}\right)^2 =$ $= -\frac{k_2}{4V}\left(n_{A_0} - \frac{n_{A_0}}{1 + k_1 n_{A_0} t/V} - 4n_C\right)^2$
$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$ $B \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} C$	$n_{B_0} = n_{C_0} = 0$ $n_{A_0} = n_A + n_B + n_C$	$\frac{dn_A}{dt} = -k_1 n_A + k_2 n_B$ $\frac{dn_B}{dt} = k_1 n_A - k_2 n_B - k_3 n_B + k_4 n_C =$ $= (k_1 - k_4) n_A - (k_2 + k_3 + k_4) n_B + k_4 n_{A_0}$ $\frac{d^2 n_A}{dt^2} + (k_1 + k_2 + k_3 + k_4)\frac{dn_A}{dt} +$ $+ (k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_2 k_4) n_A - k_2 k_4 n_{A_0} = 0$
$A + B \xrightarrow{k_1} C + E$ $A + C \xrightarrow{k_2} D + E$	$n_{C_0} = n_{D_0} = n_{E_0} = 0$ $n_A - n_B + n_D = n_{A_0} - n_{B_0} + n_{D_0}$ $n_B + n_C + n_D = n_{B_0} + n_{C_0} + n_{D_0}$ $n_A + n_E = n_{A_0} + n_{E_0}$	$\frac{dn_A}{dt} = -k_1 n_A n_B - k_2 n_A n_C$ $\frac{dn_B}{dt} = k_1 n_A n_B$ $\frac{dn_C}{dt} = k_1 n_A n_B - k_2 n_A n_C$ $\frac{dn_D}{dt} = k_2 n_A n_C$

Scanned with OKEN Scanner

Analiza transformărilor chimice care implică, pe lîngă reacția principală, reacții opuse, simultane și consecutive, este deosebit de dificilă și nu se pretează, încă, unei analize matematice riguroase. Un exemplu de sistem de reacții complexe este prezentat în figura 6.10.

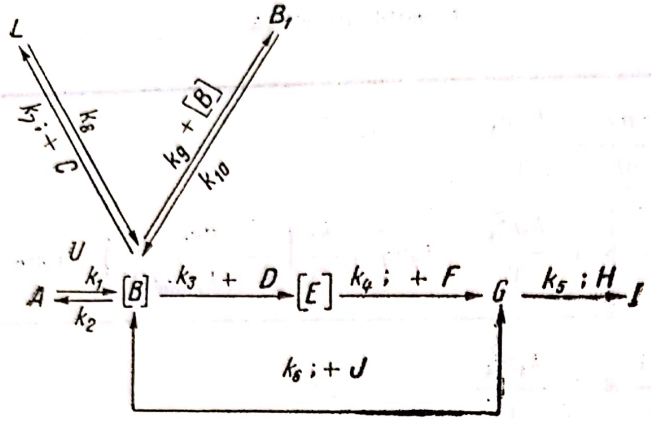


Fig. 6.10. Reacții complexe

În aceste cazuri, analiza cinetică se bazează pe principii simplificatoare. Este necesară evidențierea principalelor etape și reacțiilor elementare care se diferențiază, în general, prin mărimea vitezei de reacție. Viteza globală a procesului depinde de vitezele diferitelor reacții. Reacția cea mai lentă din sistem constituie treapta determinantă.

Atunci cînd un reactant participă în același timp la cîteva reacții, viteza sa netă de transformare este dată de suma algebrică a vitezelor acestor reacții elementare, care se identifică prin subscripte.

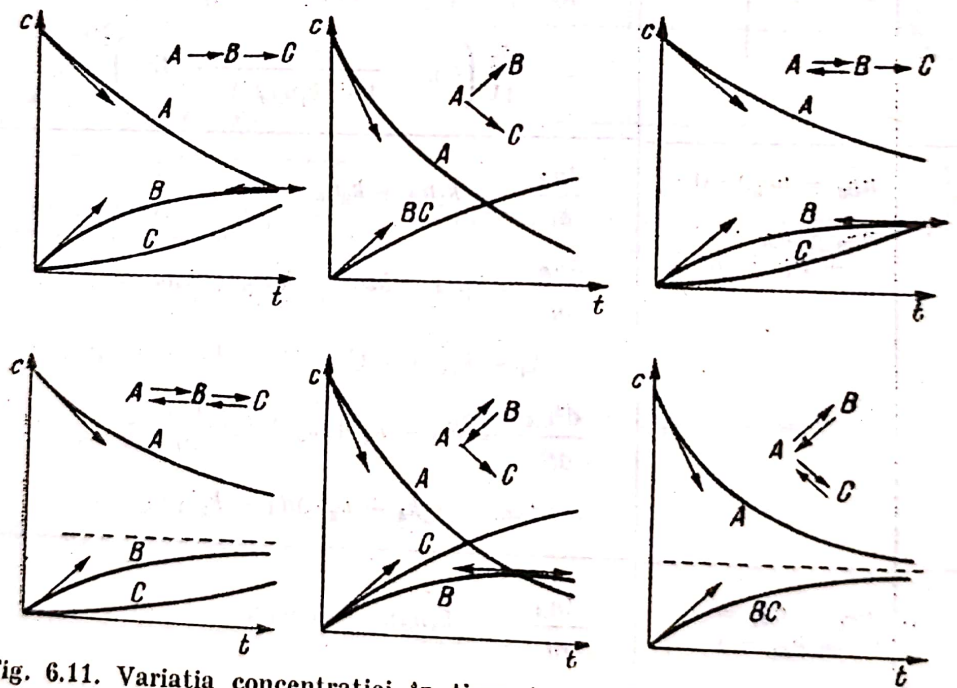


Fig. 6.11. Variația concentrației în timp în cazul sistemelor de reacții complexe

Forma ecuației de viteză depinde de tipul reacțiilor implicate în procesul chimic considerat (tabelul 6.5).

Variația concentrației în timp pentru sisteme complexe se reprezintă grafic prin curbe cu aluri diferite, caracteristice tipului de reacție implicat (figura 6.11).

Scanned with OKEN Scanner

6.4.3.2 Integrarea ecuațiilor de viteză pentru sisteme complexe

Pentru a integra ecuația de viteză este necesară eliminarea unor variabile prin intermediul bilanțului de materiale. Se prezintă, pentru exemplificare, două sisteme de reacții, paralele și respectiv consecutive.

Integrarea ecuațiilor de viteză pentru reacții paralele. Fie sistemul de reacții paralele :

$$\begin{array}{l} \xrightarrow{k_1} B \\ A \xrightarrow{k_2} C \\ \xrightarrow{k_3} D \end{array}$$

ale căror ecuații de viteză au forma :

$$\frac{dn_A}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)\, n_A = k n_A \tag{6.41}$$

$$\frac{dn_B}{dt} = k_1 n_A \tag{6.42}$$

$$\frac{dn_C}{dt} = k_2 n_A \tag{6.43}$$

$$\frac{dn_D}{dt} = k_3 n_A \tag{6.44}$$

Integrarea ecuației (6.41) este directă :

$$n_A = n_{A0} e^{-kt} \tag{6.45}$$

Ecuațiile (6.42—6.44) se rezolvă după substituirea valorii n_A din relația (6.45) obținîndu-se :

$$n_B = n_B + \frac{k_1 n_{A0}}{k} (1 - e^{-kt}) \tag{6.46}$$

$$n_C = n_{C0} + \frac{k_2 n_{A0}}{k} (1 - e^{-kt}) \tag{6.47}$$

$$n_D = n_{D0} + \frac{k_3 n_{A0}}{k} (1 - e^{-kt}) \tag{6.48}$$

Se remarcă faptul că pentru reacțiile paralele cantitățile de produse obținute sînt proporționale cu constantele de viteză, adică :

$$\frac{n_B - n_{B0}}{n_C - n_{C0}} = \frac{k_1}{k_2} \tag{6.49}$$

Scanned with OKEN Scanner

$$\frac{n_C - n_{C_0}}{n_D - n_{D_0}} = \frac{k_2}{k_3} \tag{6.50}$$

$$\frac{n_B - n_{B_0}}{n_D - n_{D_0}} = \frac{k_1}{k_3} \tag{6.51}$$

sau :

$$(n_B - n_{B_0}) : (n_C - n_{C_0}) : (n_D - n_{D_0}) = k_1 : k_2 : k_3 \tag{6.52}$$

Integrarea ecuațiilor de viteză pentru reacții consecutive. Fie sistemul de reacții consecutive

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

ale căror ecuații de viteză au forma :

$$\frac{dn_A}{dt} = -k_1 n_A \tag{6.53}$$

$$\frac{dn_B}{dt} = k_1 n_A - k_2 n_B \tag{6.54}$$

Pentru acest sistem de reacții bilanțul de materiale se exprimă prin egalitatea :

$$n_{A_0} + n_{B_0} + n_{C_0} = n_A + n_B + n_C. \tag{6.55}$$

Integrarea primei ecuații de viteză (6.53) conduce la :

$$n_A = n_{A_0}\, e^{-k_1 t} \tag{6.56}$$

care, substituită în (6.54) conduce la o ecuație diferențială liniară de ordinul 1 :

$$\frac{dn_B}{dt} + k_2 n_B = k_1 n_{A_0}\, e^{-k_1 t} \tag{6.57}$$

a cărei soluție este :

$$n_B = n_{B_0}\, e^{-k_2 t} + \frac{k_1 n_{A_0}}{k_2 - k_1}\,(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \tag{6.58}$$

Cunoscînd n_A și n_B se poate găsi n_C, pe baza bilanțului de materiale :

$$n_C = n_{A_0} + n_{B_0} + n_{C_0} - n_A - n_B \tag{6.59}$$

de unde :

$$n_C = n_{A_0} + n_{B_0} + n_{C_0} - n_{A_0} e^{-k_1 t} - n_{B_0} e^{-k_2 t} - \frac{k_1 n_{A_0}}{k_2 - k_1}\,(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \tag{6.60}$$

Scanned with OKEN Scanner

6.5. CINETICA REACȚIILOR ETEROGENE

6.5.1 CLASIFICAREA REACȚIILOR ETEROGENE

Reacțiile eterogene de importanță industrială se întîlnesc în cadrul tuturor combinațiilor posibile de faze (gazoase, lichide și solide) (figura 6.12).

În industria organică de sinteză marea majoritate a reacțiilor chimice se desfășoară în sisteme eterogene ca, de exemplu :

Sisteme gaz-solid

1. Oxidarea cu aer a hidrocarburilor aromatice în prezența catalizatorilor solizi.
2. Amonoliza clorbenzenului în fază de vapori pe catalizatori solizi.
3. Reducerea nitroderivaților prin hidrogenare catalitică în fază de vapori.
4. Alchilarea catalitică a benzenului cu propenă în vederea obținerii cumenului.

Sisteme lichid-solid

1. Reacțiile de schimb ionic.
2. Reducerea nitroderivaților cu metale în mediu de electrolit.

Sisteme gaz-lichid

1. Obținerea clorbenzenului prin clorurarea benzenului în fază lichidă.

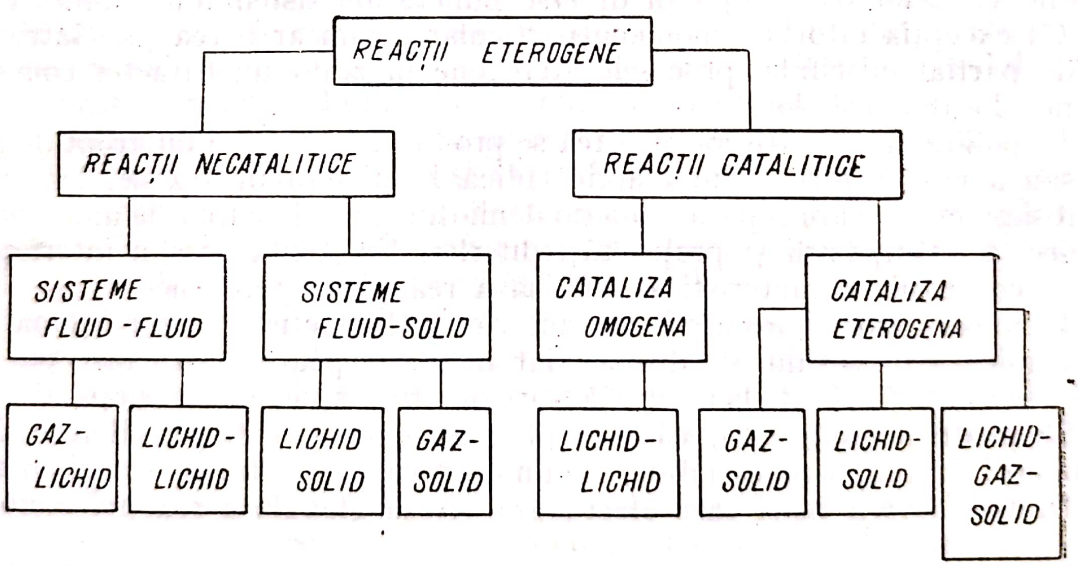


Fig. 6.12. Clasificarea sistemelor eterogene

2. Obținerea H.C.H.-ului prin clorurarea fotochimică a benzenului.
3. Oxidarea cu aer a cumenului.
4. Oxidarea cu aer a acidului p-nitrotoluensulfonic în soluție alcalină, în procesul obținerii acidului 4, 4′-diamino-stilben-2, 2′-disulfonic.
5. Sulfonarea benzenului în fază de vapori.

Scanned with OKEN Scanner

Sisteme lichid-lichid
1. Nitrarea hidrocarburilor aromatice cu amestec sulfonitric.
2. Sulfonarea hidrocarburilor aromatice în fază lichidă.

Sisteme gaz-solid-lichid
1. Hidrogenarea catalitică a acizilor grași.

6.5.2 CARACTERISTICILE REACȚIILOR ETEROGENE. IMPORTANȚA FENOMENELOR DE TRANSFER

Pe parcursul evoluției științei cineticii chimice, de la simpla descriere a fenomenelor la aplicarea în modelarea reactoarelor chimice, a devenit necesară determinarea schemei de reacție reală, adică a ansamblului de reacții care constituie fenomenul global. Aceasta a permis decelarea etapelor susceptibile de a produce intermediari instabili sau punerea în evidență și suprimarea efectelor care pot cauza direcții nedorite ale transformării chimice.

Analiza cinetică a reacțiilor eterogene este deosebit de complexă datorită numeroaselor tipuri de reacții, cu caracteristici diferite.

Din punct de vedere cinetic reacțiile se consideră eterogene nu numai în cazul în care reactanții, catalizatorii sau produsele aparțin unor faze diferite, ci și în cazurile în care apare o diferență de compoziție între diferitele zone ale sistemului de reacție. Această diferență de compoziție este cauzată fie de o omogenizare insuficientă a mediului, fie de diferențele mari între valorile vitezelor de reacție în diverse puncte ale sistemului chimic.

Cu excepția cîtorva fenomene particulare, cum ar fi reacțiile între faze lichide parțial miscibile, procesele eterogene prezintă un caracter comun și anume „localizarea" lor.

În pofida diversității lor, acestea se produc la nivelul unui front de reacție, sau a unei interfețe de reacție, adică la nivelul unei zone, în general de grosime mică, care separă două domenii din spațiul ocupat de amestecurile chimice, de compoziții și proprietăți diferite. Existența acestei interfețe de reacție constituie caracteristica cinetică a reacțiilor eterogene.

În unele cazuri, formarea unei interfețe de reacție este condiționată de viteza mică a procesului de difuzie, iar în altele poate avea cauze pur chimice (reactivități diferite la interfață, care determină viteze de reacție diferite).

Se poate afirma, deci, că reacțiile eterogene pot fi considerate drept combinații, în proporții variabile, ale unor procese de natură fizică și chimică.

Dintre factorii fizici care efectuează viteza globală a reacției eterogene se menționează :

— mărimea suprafeței interfeței de reacție, cu care viteza poate fi proporțională în anumite condiții. Suprafața interfacială se mărește prin măcinarea solidelor sau dispersia fluidelor ;

— viteza de difuzie a fluidelor la și prin filmul interfacial, care este influențată în principal de vitezele relative ale celor două faze, presiunea fazei gazoase și, într-o măsură mai mică, de temperatura sistemului cît și de proprietățile fizice ale reactanților și geometria sistemului ;

— viteza de difuzie a produselor din zona de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru stabilirea expresiei vitezei globale de reacție este necesară cunoașterea corelației dintre viteza reacției chimice și fenomenele de transfer fizic, în special a corelației viteză de reacție-viteză de transfer de masă.

Se știe, că transferul de masă prin difuzie al reactanților către interfață poate constitui etapa determinantă de viteză.

În funcție de rolul difuziei procesele chimice se împart în:

— procese chimice care decurg în domeniul cinetic;
— procese chimice care decurg în domeniul de difuzie;
— procese chimice care decurg în domeniul mixt.

Pentru procesele chimice care decurg în domeniul cinetic reacția chimică constituie treapta determinantă de viteză, deoarece viteza acesteia este mai mică decît vitezele proceselor de transfer.

În cazul proceselor chimice care decurg în domeniul de difuzie, limitativă este viteza de difuzie a reactanților către zona de reacție. Procesele care decurg în domeniul mixt sînt caracterizate de valori comparabile ale vitezelor de reacție chimică și de transfer de masă. Existența treptelor consecutive în reacțiile eterogene impune stabilirea treptei celei mai lente, determinantă de viteză.

Aceasta se realizează prin considerarea influenței temperaturii și a condițiilor hidrodinamice de conducere a proceselor.

În general, dacă la o variație de 10°C a temperaturii, viteza globală a procesului se modifică de 2—3 ori, stadiul limitativ al procesului este reacția chimică, în timp ce în cazul în care variația temperaturii cu 10°C nu determină o astfel de modificare a vitezei procesului, stadiul limitativ este transferul de masă.

În cazurile intermediare reacția decurge în domeniul mixt. Dacă viteza globală nu depinde de condițiile hidrodinamice, stadiul limitativ este fie procesul de transfer de masă (domeniul de difuzie) fie simultan procesul de transfer de masă și reacția chimică (domeniul cinetic-difuzie).

În domeniul de difuzie viteza de reacție și coeficientul de difuzie depind în mică măsură de temperatură și variază pe măsura modificării vitezei fluxurilor de reactanți. Vitezele de reacție nu depind de particularitățile mecanismelor chimice ci depind de coeficienții de difuzie ai reactanților și de condițiile de echilibru, în cazul reacțiilor reversibile.

Se poate vorbi de apariția domeniului de difuzie în condițiile unor valori mari ale vitezelor de reacție și valori mici ale coeficienților de difuzie, adică la temperaturi și presiuni mari și viteze mici ale curentului de fluid.

La limita dintre domeniile de difuzie și cinetic se găsește domeniul mixt în care se manifestă simultan influența difuziei și cineticii.

Folosirea principiului aditivității pentru considerarea simultană a reacției chimice și a difuziei este posibilă numai pentru sisteme liniare.

Examinînd modelul procesului chimic eterogen din punctul de vedere al naturii fenomenelor de transfer se poate remarca că procesul decurge simultan la nivel micro și macroscopic. Astfel, are loc dispersia axială și radială a masei în sistem, transferul de masă între faze și transferul în interiorul particulelor.

În alcătuirea expresiei cinetice globale se consideră vitezele tuturor proceselor elementare care implică fenomene de transfer sau reacții chimice.

Scanned with OKEN Scanner

6.5.3 REACȚII ETEROGENE NECATALITICE. REACȚII FLUID-SOLID

Pentru studiul reacțiilor fluid-solid s-au propus două modele idealizate și anume :

— modelul de reacție continuă (fig. 6.13) și
— modelul cu miez nereacționat (fig. 6.14).

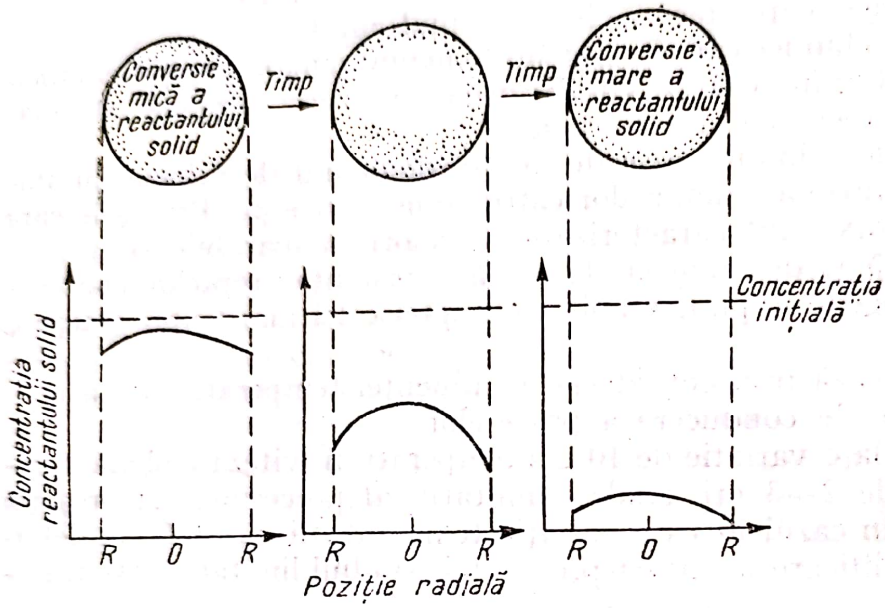
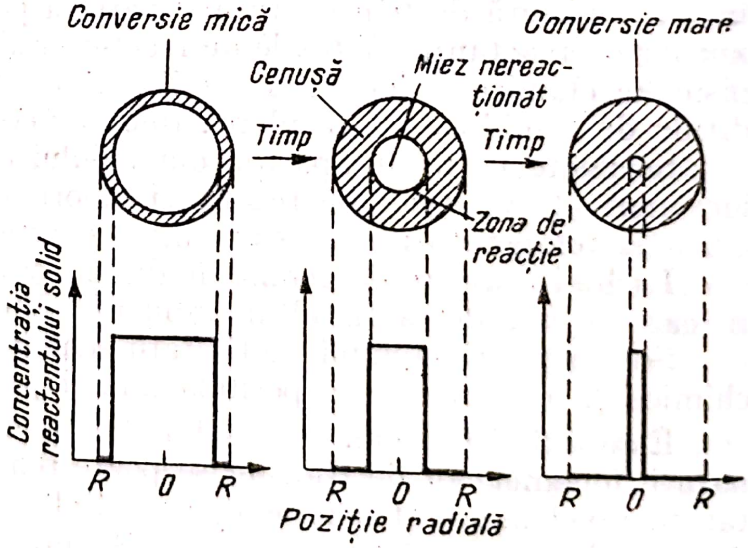


Fig. 6.13. Modelul de reacție continuă

Pentru modelul cu miez nereacționat se consideră că procesul este alcătuit din 5 trepte succesive :

1. Difuzia reactantului gazos prin filmul ce înconjoară particula spre suprafața solidului.



6.14. Modelul cu miez nereacționat

2. Pătrunderea și difuzia reactantului prin stratul de cenușă spre suprafața miezului nereacționat.

3. Reacția chimică a reactantului gazos cu solidul.

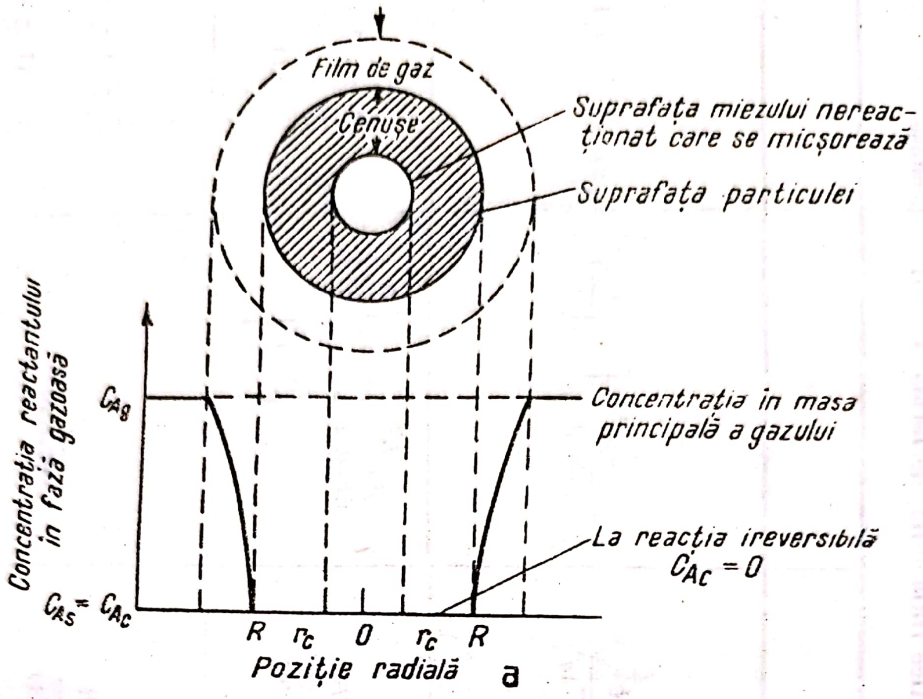
Scanned with OKEN Scanner

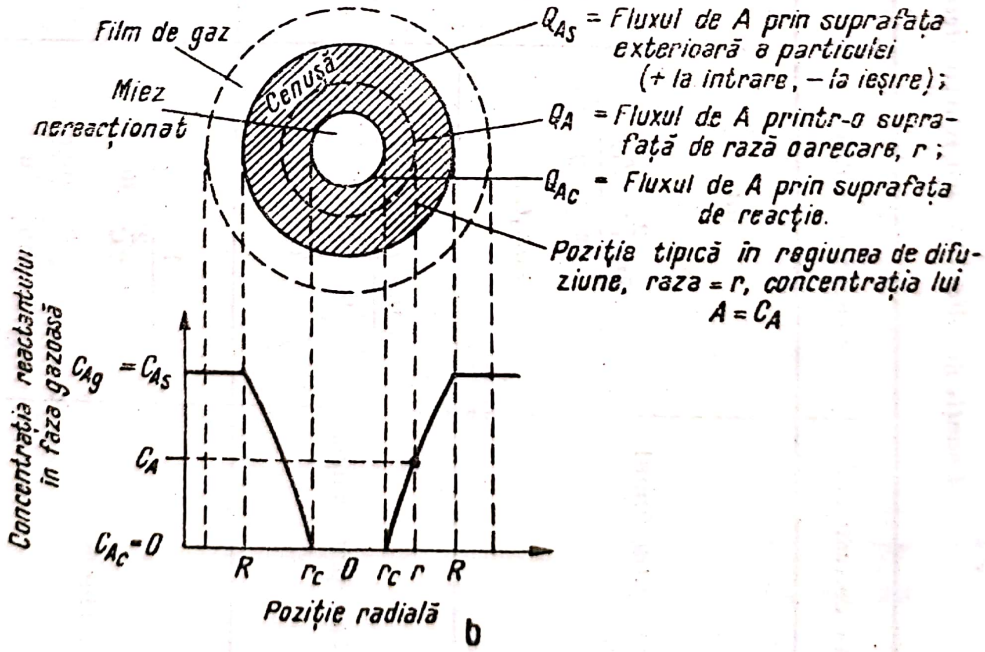
Tabelul 6.6

Ecuații de viteză pentru reacții eterogene necatalitice fluid-solid, de forma $A + bB \rightarrow$ produse

Treapta determinantă	Ecuația de viteză	τ°	t	x
Difuziunea prin filmul de gaz	$-\frac{1}{S_{cx}}\frac{dn_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_C^2}{R^2}\frac{dr_C}{dt} = bk_g C_{Ag}$	$\tau^\circ = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}}$	$t = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}}\left[1-\left(\frac{r_C}{R}\right)^3\right]$	$x_B = \frac{1}{\tau^\circ} = 1-\left(\frac{r_C}{R}\right)^3$
Difuziunea prin cenușă	$-\frac{dn_A}{dt}\left(\frac{1}{r_C}-\frac{1}{R}\right) = 4\pi D C_{Ag}$	$\tau^\circ = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{Ag}}$	$t = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{Ag}}\left[1-3\left(\frac{r_C}{R}\right)^2+2\left(\frac{r_C}{R}\right)^3\right]$	$\frac{t}{\tau^\circ} = 1-3(1-x_B)^{2/3}+2(1-x_B)$
Reacția chimică	$-\frac{1}{4\pi r_C^2}\frac{dn_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_C^2}\frac{dn_A}{dt} = bk_s C_{Ag}$	$\tau_\circ = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}}$	$t = \frac{\rho_B}{bk_s C_{Ag}}(R-r_C)$	$\frac{1}{\tau^\circ} = 1-\frac{r_C}{R} = 1-(1-x_B)^{1/3}$

Scanned with OKEN Scanner





Scanned with OKEN Scanner

4. Difuzia produselor gazoase prin stratul de cenușă înapoi către suprafața solidului.

5. Difuzia produselor de reacție gazoase prin filmul de gaz înapoi către masa principală a fluidului.

Întrucît aceste trepte sînt succesive se consideră că ele provoacă rezistențe în serie. Treapta care prezintă rezistența cea mai importantă este

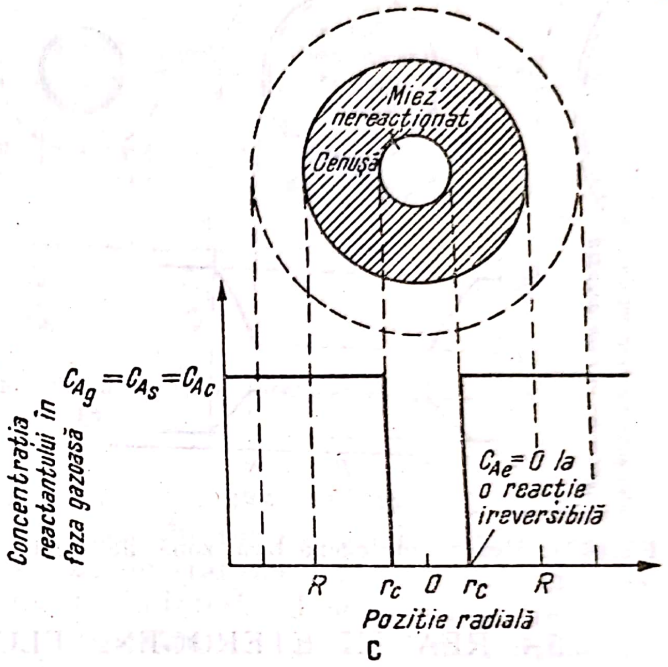


Fig. 6.15. Variația concentrației în funcție de poziția radială pentru treptele 1—3:

a — difuzia reactantului gazos prin filmul ce înconjoară particula spre suprafața solidului; *b* — pătrunderea și difuzia reactantului prin stratul de cenușă spre suprafața miezului nereacționat; *c* — reacția chimică a reactantului gazos cu solidul.

considerată determinantă de viteză. În general treptele 4 și 5 nu sînt esențiale în desfășurarea procesului dacă nu se formează produse gazoase sau dacă reacția este ireversibilă. Studiul cinetic trebuie să evidențieze care este treapta determinantă în anumite condiții.

Modelele teoretice idealizate pornesc de la premizele că particula este sferică, reacția este elementară, iar treptele 4 și 5 nu sînt determinante în proces. Variația concentrației în funcție de poziția radială pentru cazurile în care predomină una din treptele 1—3 este prezentată în figura 6.15 (tabelul 6.6).

În tabelul 6.6 sînt prezentate ecuațiile de viteză precum și ecuațiile de calcul a lui τ°, t și x, pentru cazurile prezentate în figura 6.15.

Mărimile corelate în ecuațiile cuprinse în tabelul 6.6 au următoarele semnificații:

S_{ex} este suprafața exterioară a particulei, m²;
R — raza particulei, m;
r_c — raza miezului nereacționat, m;
r — poziția radială în interiorul particulei, m;
k_g — coeficient de transfer de masă, m/h;
k_s — constanta de viteză a reacției bazată pe unitatea de suprafață;
C_{Ag} — concentrația reactantului A în curentul de gaze, mol/m³;
t — timpul, h;

Scanned with OKEN Scanner

x_B este fracția de reactant B transformată în produs ;
n — numărul de moli ;
D — coeficientul de difuzie, m^2/h ;
ρ — densitatea molară, mol/m^3 ;
τ° — timpul necesar pentru conversia completă a particulelor de rază R, h ;

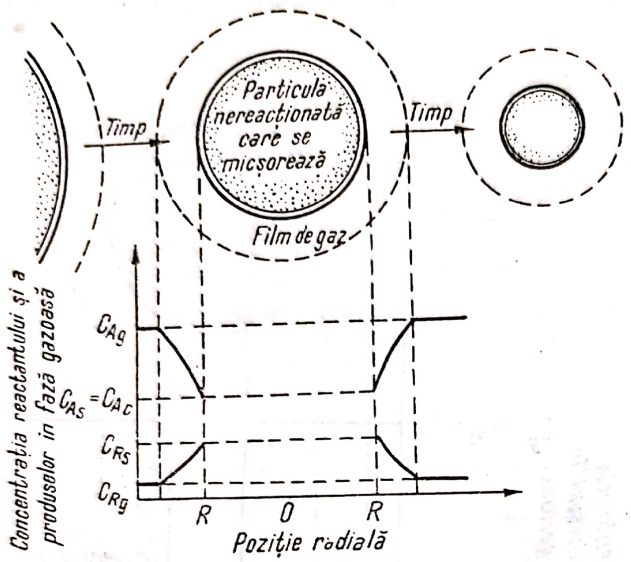


Fig. 6.16. Reacție eterogenă fără zonă de cenușă

În cazul în care nu se formează zona de cenușă (figura 6.16) particula se consumă integral în timpul reacției ; în desfășurarea procesului sînt astfel implicate numai trei trepte :

1. Difuzia reactantului din masa de gaz prin filmul gazos de la suprafața solidului ;

2. Reacția la interfața dintre reactantul gazos A și solid.

3. Difuzia produsului de reacție de la suprafața solidului prin filmul de gaz spre masa principală a fluidului.

6.5.4. REACȚII ETEROGENE FLUID-FLUID

Reacțiile eterogene fluid-fluid, atît catalitice cît și necatalitice, se întîlnesc în mod frecvent în procesele de sinteză organică, care au loc fie în sisteme lichid-lichid fie lichid-gaz. În ambele cazuri pentru asigurarea desfășurării reacției nu este suficientă numai menținerea parametrilor procesului (presiune, temperatură) la valorile impuse, ci și asigurarea unei suprafețe interfaciale de contact adecvate. Deși sistemul este formal eterogen, reacția ca atare este omogenă, adică se petrece fie în fază lichidă (de cele mai multe ori) fie în fază gazoasă ; sînt rare cazurile în care reacția are loc simultan în ambele faze.

Tratarea teoretică a fenomenului global difuzie + reacție chimică pentru sistemele lichid-gaz poate fi aplicată și sistemelor lichid-lichid, cu condiția schimbării corespunzătoare a terminologiei și considerării proprietăților fizico-chimice ale sistemului. Reacțiile gaz-lichid, dintre care cele mai importante sînt acelea în care are loc absorbția gazului însoțită de reacție chimică în fază lichidă, au constituit obiectul a numeroase studii în vederea stabilirii corelației transfer de masă-reacție chimică. Pentru elucidarea fenomenului de transfer al reactantului gazos în fază lichidă au fost propuse cîteva modele teoretice, dintre care cele mai cunoscute sînt :

— teoria celor două filme ;
— teoria penetrației ;
— teoria reînoirii statistice a suprafeței ;

Scanned with OKEN Scanner

6.5.4.1 Teoria celor două filme (teoria Whitman-Lewis)

Conform acestei teorii, dealtfel aplicată în cele mai multe cazuri, rezistența la transferul de masă de la un fluid la altul este concentrată în două filme staționare, unul gazos și celălalt lichid, aflate la interfață (figura 6.17).

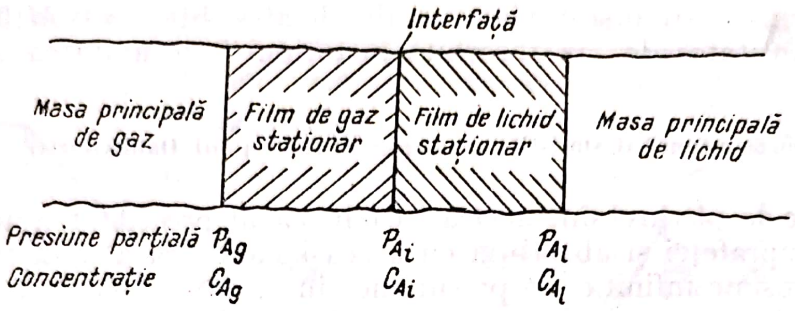


Fig. 6.17. Transferul de masă prin două filme staționare, de lichid și gaz

Se admite ipoteza că la interfață cele două faze sînt în echilibru ; se presupun, de asemenea, condiții staționare în filme, astfel încît în orice element de volum diferența dintre viteza de transfer de masă spre și din element este echilibrată de viteza de reacție în interiorul elementului. Se consideră că filmele sînt suficient de subțiri pentru a fi posibilă prezumția că în interiorul acestora difuzia are loc în mod permanent.

Printr-un astfel de film viteza de difuzie variază direct proporțional cu suprafața și cu forța motoare, care poate fi exprimată în unități de presiune sau concentrație, și invers proporțional cu grosimea filmului.

Pentru o reacție de forma

$$A(g) + bB(l) \rightarrow \text{produse}$$

aceasta se exprimă matematic prin relația :

$$-r_{Ad} = k_{Ag}(p_{Ag} - p_{Ai}) = k_{Al}(C_{Ai} - C_{Al}) \qquad (6.61)$$

în care : r_{Ad} este viteza de difuzie a componentului A ;
k_{Ag} și k_{Al} — coeficienții de transfer de masă în fază gazoasă, respectiv lichidă (fără considerarea reacției chimice) ;
p_{Ag} — presiunea parțială a componentului A în faza gazoasă ;
p_{Ai} — presiunea parțială a componentului A la interfață ;
C_{Ai} — concentrația componentului A la interfață ;
C_{Al} — concentrația componentului A în fază lichidă.

Coeficienții k sînt funcții de proprietățile fizice și geometria sistemului.

Scanned with OKEN Scanner

6.5.4.2 Teoria penetrației (teoria lui Higbie)

Această teorie se bazează pe supoziția că toate elementele suprafeței lichidului sînt în contact cu gazul timpi egali, θ, și că absorb constituentul gazos cu aceeași viteză ca un strat de lichid imobil, de grosime infinită. Se presupune, de asemenea, că suprafața lichidului se omogenizează imediat ce a apărut o discontinuitate în curgere.

Astfel, pentru timpi de contact între elementele suprafeței lichide și faza gazoasă cuprinși între 0 și θ, viteza medie de absorbție va fi $M(\theta)/\theta$, în care, $M(\theta)$ este cantitatea de gaz absorbită în timpul θ de unitatea de suprafață.

6.5.4.3 Teoria reînnoirii statistice a suprafeței (teoria lui Danckwerts)

Ipotezele de plecare sînt aceleași ca în cazul precedent, adică reînnoirea continuă a suprafeței și absorbția cu aceeași viteză ca a unui film de lichid imobil, de grosime infinită. Se presupune, însă, că nu există nici o legătură între timpul în care un element de suprafață a fost expus acțiunii gazului și posibilitatea ca acesta să se amestece cu restul lichidului.

Astfel, dacă S reprezintă fracția din unitatea de suprafață reînnoită în unitatea de timp, viteza de absorbție medie (adică cantitatea de gaz absorbită de unitatea de suprafață în unitatea de timp) este:

$$r_d = S \int_{\theta=0}^{\theta=\infty} e^{-S\theta} \frac{dM(\theta)}{d\theta} d\theta \qquad (6.62)$$

în care: r_d este cantitatea absorbită de unitatea de suprafață în unitatea de timp.

Deși aceste teorii conduc la expresii matematice diferite pentru coeficientul de transfer din fază lichidă, k_l, valorile numerice obținute sînt apropiate. Teoria celor două filme este mai simplă din punct de vedere matematic și servește la determinarea profilelor de concentrație în cele două filme.

6.5.4.4 Viteza de reacție în sisteme eterogene fluid-fluid

Expresia globală a vitezei de reacție în cazul sistemelor eterogene fluid-fluid trebuie să conțină atît termenul care exprimă viteza reacției chimice cît și cel care exprimă transferul de masă. Contribuția acestor termeni la viteza totală a procesului este diferită de la caz la caz. Cazurile extreme sînt acelea în care etapa determinantă de viteză este fie reacția chimică, fie transferul de masă. Cazul intermediar este caracterizat de contribuții comparabile ale celor două fenomene.

Transferul de masă — treapta determinantă de viteză. Procesele în care transferul de masă este determinant sînt acelea în care viteza reacției chimice este atît de mare încît în expresia cinetică trebuie să se ia în considerare numai termenul de transfer de masă, întrucît rezistența principală la desfășurarea procesului este determinată numai de treapta de transfer.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru o reacție infinit rapidă, ireversibilă, profilele de concentrație ale reactanților în cele două filme sînt prezentate în figura 6.18.

Poziția zonei de reacție și forma ecuației de viteză sînt influențate de concentrația și solubilitatea reactanților. Astfel:

— reactanții A și B sînt solubili în ambele faze (cazul Ia și Ib);

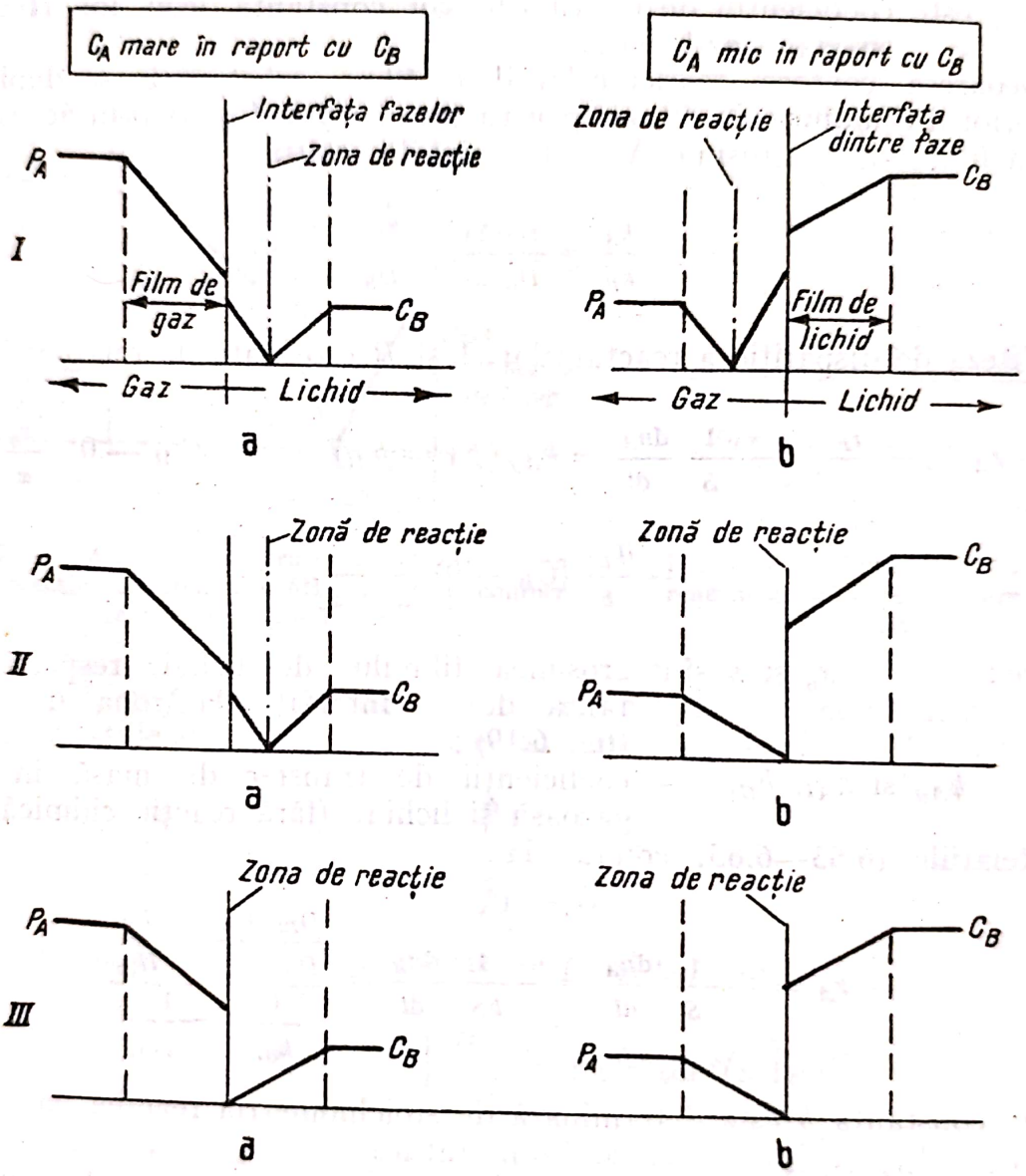


Fig. 6.18. Profile de concentrație ale reactanților în filme fluid-fluid: *I a*, *I b* — reactanții A și B — solubili în ambele faze; *II a*, *II b* — reactantul B este insolubil în faza care conține reactantul A; *III a*, *III b* — reactantul A este insolubil în faza lichidă, iar reactantul B este insolubil în faza gazoasă.

— reactantul B este insolubil în faza care conține pe A (cazurile II a și II b);

— reactantul A este insolubil în faza lichidă, iar reactantul B este insolubil în faza gazoasă (cazurile III a și III b).

Scanned with OKEN Scanner

Corelația dintre presiunea parțială a reactantului A în faza gazoasă și concentrația sa în faza lichidă este dată de legea lui Henry :

$$\frac{p_{Ai}}{C_{Ai}} = H_{Ai} \tag{6.63}$$

în care :

H_{Ai} este coeficientul de distribuție sau constanta legii lui Henry în sisteme gaz-lichid.

Deoarece, conform teoriei celor două filme, substanțele se deplasează în interiorul filmului prin difuzie pentru trecerea lui A și B prin aceeași secțiune a filmului, de grosime Δx, este valabilă relația :

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{D_A/\Delta x}{D_B/\Delta x} = \frac{D_A}{D_B} \tag{6.64}$$

Viteza de dispariție a reactanților A și B este dată de relația :

$$-r_A = -\frac{r_B}{b} = -\frac{1}{S}\frac{dn_A}{dt} = k_{Ag}(p_A - p_{Ai}) = k_{Al}(C_{Ai} - 0)\frac{x_0}{x} =$$

$$= \frac{k_{Bl}}{b}(C_B - 0)\frac{x_0}{x_0 - x} \tag{6.65}$$

în care : x_0 și x sînt grosimea filmului de lichid, respectiv distanța de la interfață la zona de reacție (fig. 6.19) ;

k_{Ag} și k_{Al}, k_{Bl} — coeficienții de transfer de masă în fazele gazoasă și lichidă (fără reacție chimică).

Relațiile (6.63—6.65) conduc la :

$$-r_A = -\frac{1}{S}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{bS}\frac{dn_B}{dt} = \frac{\frac{D_{Bl}}{D_{Al}}\frac{C_B}{b} + \frac{P_A}{H_{Ai}}}{\frac{1}{k_{Al}} + \frac{1}{H_{Ai}k_{Ag}}} \tag{6.66}$$

în care constanta b este determinată de stoichiometria reacției, iar valorile D_{Bl}, D_{Al}, k_{Ag} și k_{Al} se găsesc în literatură.

Se poate aproxima că H_{Ai} este egal cu H_A, coeficientul de distribuție pentru presiune parțială a masei principale de gaz.

Reacția chimică — treapta determinantă de viteză. În cazul în care reacția chimică se desfășoară cu o viteză foarte mică, reactanții se deplasează uniform de la o fază la alta pînă la egalizarea concentrațiilor în aceste faze. Rezistența la transferul de masă este neglijabilă și nu are, deci, nici o influență asupra vitezei globale a procesului. Reacția chimică se poate desfășura fie într-o singură fază, fie în ambele, după cum reactanții sînt solubili într-o singură fază sau în ambele.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul în care reacția are loc în ambele faze, viteza globală a reacției este egală cu suma vitezelor de reacție individuale (fig. 6.20).

$$r_{A,\ global} = -\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt} = f_g\,(-r_{Ag}) + f_l(-r_{Al}) = f_g\,(kp_Ap_B)_{\ gaz} + \\ + f_l\,(kC_AC_B)_{lichid} \qquad (6.67)$$

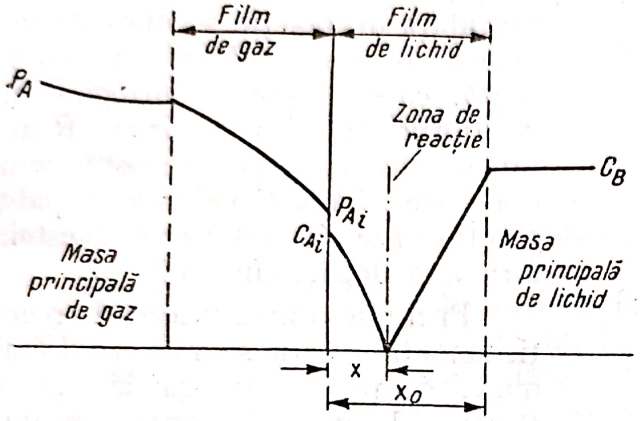


Fig. 6.19. Variația concentrației reactanților pentru o reacție de forma A + bB → produse, conform teoriei celor două filme

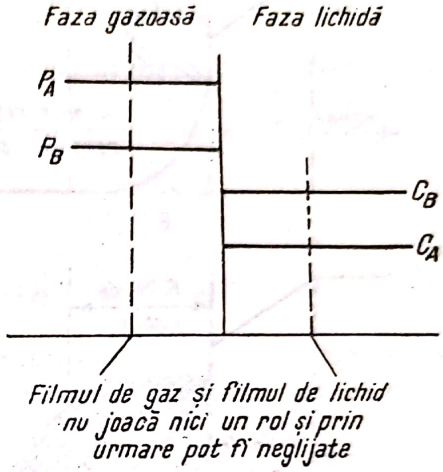


Fig. 6.20. Sisteme eterogene în care reacția chimică este determinantă de viteză

în care: f_g și f_l sînt fracțiile volumetrice de gaz, respectiv lichid. Avînd relațiile de distribuție între faze, pe baza legii lui Henry:

$$p_A = H_AC_A \qquad (6.68)$$
$$p_B = H_BC_B$$

viteza globală a reacției, în funcție de p_A și C_B este:

$$-r_{global} = \left[\frac{(fk)_{lichid}}{H_A} + (fk)_{gaz}\,H_B\right]p_AC_B \qquad (6.69)$$

Pentru o reacție lentă, într-o singură fază (adică $H_B = 0$), ecuația (6.69) devine:

$$-r_A = -\frac{1}{V_{amestec}}\frac{dn_A}{dt} = \frac{(fk)_{lichid}}{H_A} \qquad (6.70)$$

sau, în funcție de volumul fazei active (sau lichide):

$$-r_A = -\frac{1}{V_{lichid}}\frac{dn_A}{dt} = \frac{k_{lichid}}{H_A}\,p_AC_B = k_lC_AC_B \qquad (6.71)$$

Scanned with OKEN Scanner

Transferul de masă și reacția chimică — determinante de viteză. Viteza globală a procesului este determinată atît de reacția chimică cît și de transferul de masă, dar în măsură diferită, ca urmare a mărimilor relative ale acestora. Se deosebesc, astfel, trei cazuri ilustrate în figura 6.21.

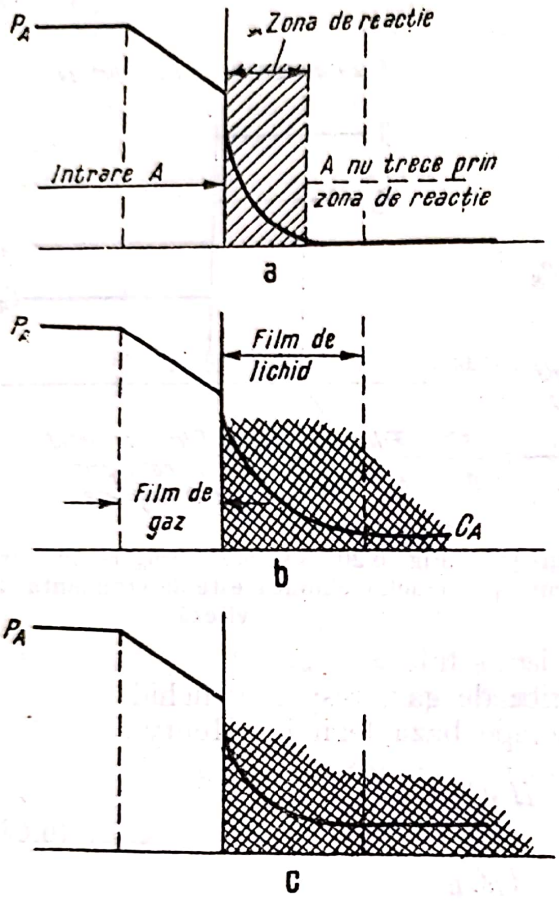


Fig. 6.21. Sisteme eterogene în care transferul de masă și reacția chimică sînt determinante de viteză:

a — viteza reacției chimice mult mai mare decît viteza transferului de masă. Reacția chimică rapidă are loc într-o zonă difuză din stratul laminar; *b* — reacție chimică în stratul laminar; *c* — viteza reacției chimice este mică în raport cu viteza transferului de masă

Analiza figurii (6.21) evidențiază lățimea diferită a zonei de reacție, de la caz la caz.

Cînd viteza de reacție este mare în raport au transferul de masă, suprafața de reacție se mărește devenind o zonă difuză cu lățime finită, care se află în întregime în interiorul stratului laminar. Reactanții difuzează spre această zonă dar, datorită reacției chimice rapide, reacționează în interiorul acesteia fără a o depăși (fig. 6.21, *a*).

Prin micșorarea vitezei de reacție zona de reacție se mărește și mai mult, ocupînd întreaga lățime a stratului laminar. Datorită faptului că vitezele de reacție și de transfer de masă au valori comparabile o parte din reactantul A poate să depășească zona de reacție difuzînd în masa principală a fluidului B, ceea ce face ca reacția să se desfășoare atît în stratul laminar cît și în masa principală a fluidului. Cea mai mare parte a reactantului A se consumă, totuși, în stratul laminar (fig. 6.21, *b*).

În cazul în care viteza de reacție este mică comparativ cu viteza transferului de masă, cea mai mare parte a reactantului A difuzează prin stratul laminar spre masa principală de lichid, fără a reacționa. Astfel, deși stratul laminar opune o oarecare rezistență, fracția de reactant A care reacționează în interiorul acestui strat este suficient de mică și, ca urmare, concentrația lui A poate fi considerată uniformă în toată masa lichidului, inclusiv în stratul laminar (fig. 6.21, *c*).

În general, ecuațiile diferențiale care descriu procesul absorbție cu reacție chimică pot fi rezolvate analitic numai în anumite cazuri. În alte cazuri, ecuațiile se rezolvă fie numeric, fie prin metode aproximative, bazate pe soluții cunoscute ale cazurilor limită.

Scanned with OKEN Scanner

6.5.5 REACȚII FLUID-SOLID CATALITICE

6.5.5.1 Cataliza în industria de sinteză organică

Cerințele industriei chimice moderne impun obținerea unor produse de calitate superioară, în condiții de economicitate maximă, ceea ce înseamnă valorificarea integrală a materiilor prime, cu cheltuieli de fabricație minime.

Valorificarea optimă a materiilor prime, în contextul reacțiilor complexe din procesele de sinteză organică implică reducerea sau eliminarea reacțiilor nedorite, creșterea randamentului în produs util, adică a selectivității, în condiții de puritate avansată.

Studiul proceselor din punct de vedere termodinamic și cinetic indică parametrii optimi pentru desfășurarea reacției dorite. Deseori însă, condițiile de reacție astfel găsite favorizează în aceeași măsură și reacțiile nedorite.

Problema creșterii selectivității a fost rezolvată prin introducerea în mediul de reacție a unor substanțe, numite catalizatori, care imprimă un curs favorabil desfășurării procesului, fără a suferi transformări chimice.

Eefectele catalizatorilor pot fi rezumate astfel:

— creșterea vitezei de reacție;

— orientarea reacției spre obținerea unui anumit produs în condiții de temperatură mai scăzută și cu cheltuieli energetice mai mici;

— eliminarea reacțiilor nedorite;

— inițierea de reacții;

— reducerea numărului de etape în desfășurarea proceselor.

Industria organică modernă este de neconceput fără prezența catalizatorilor, folosiți în majoritatea proceselor tehnologice. Tipurile de catalizatori diferă atît în funcție de natura procesului fundamental (halogenare, nitrare, reducere, oxidare, alchilare) cît și de particularitările tehnologiilor concrete.

Halogenarea se efectuează cel mai frecvent în prezența catalizatorilor: fier metalic, oxid cupric, brom, sulf, iod, bauxită și alte argile activate, halogenuri de fier, stibiu, staniu, fosfor, aluminiu sau cupru.

Cea mai mare parte dintre acești catalizatori conțin halogeni. Astfel, în compușii halogenați fierul, stibiul și fosforul pot exista în două stări de valență; în prezența clorului liber aceștia acceptă și cedează, alternativ, clor, într-o formă activată. Iodul, bromul și sulful formează compuși nestabili cu clorul. Catalizatorii de bromurare sînt analogi cu cei de clorurare. Pentru iodurare principalul accelerator este fosforul, iar fluorurarea nu necesită catalizator.

Hidrogenarea are loc sub acțiunea catalitică a unor oxizi metalici și metale (platină, fier, nichel, cobalt, molibden, wolfram, oxizii și sulfurile acestora). Aceste substanțe au proprietatea de a absorbi hidrogenul gazos, pe care îl eliberează apoi în stare născîndă. Se mai folosesc amestecuri ale catalizatorilor cu promotori: Ni-alumină, Cu-ZnO, Cu-Cr_2O_3 și ZnO-Cr_2O_3.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6.7

Utilizarea catalizatorilor în industria organică

Tipul procesului	Materiile prime	Produsele de reacție	Catalizatorii	Condițiile de reacție
OXIDARE	Hidrocarburi aromatice cu catene laterale	Alcooli Aldehide Cetone Acizi aromatici	V_2O_5, oxizi de vanadiu, molibden, wolfram, cupru, crom, cobalt, mangan	
	Antracen	Antrachinonă	V_2O_5, $Fe_2O_3 + TiO_2$ Cromați, molibdați de Cu, Ag, Pb, Th	$t = 400-550°C$, oxidare cu aer
	Toluen	Acid benzoic Benzaldehidă	Sn $(VO_3)_2$ V_2O_5, WO_3 $V_2O_5 \cdot MoO_3$	
	o-Xilen	Aldehidă *o*-toluică Anhidridă ftalică	VO_2, V_2O_5 MoO_3	Oxidare cu aer, 450°C
	Brom- și clortolueni	Acizi brom- și clorbenzoici	V_2O_5	
OXIDARE DISTRUCTIVĂ	Benzen	Anhidridă maleică	V_2O_5	Oxidare cu aer, în fază de vapori, 300—400°C
	Naftalină	Anhidridă ftalică	V_2O_5	Oxidare cu aer 400°C
DEHIDROGENARE	Diciclohexilamină	Carbazol	Platină	300—310°C
	Diciclohexiletan	Fenantren	Platină	300°C
	α-Benzoil-naftalină	Benzantronă	$AlCl_3$	
	Etilbenzen	Stiren	Cu, Cr	650°C
	α-Etilnaftalină	α-vinilnaftalină	Magnezită calcinată	600°C
DEHIDROCICLIZARE	*N*-metil—*o*-tolidină	Indol	Ni	300—330°C
DEHIDROGENARE OXIDATIVĂ	Amine alchilate	*N*-alchilindol	Catalizatori poroși : silicagel, H_3PO_4 pe cărbune, oxizi de W, V, Mn	Oxidare cu aer
	2-Aminodifenil	Carbazol	V_2O_5	

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6.7 (continuare)

Tipul procesului	Materiile prime	Produsele de reacție	Catalizatorii	Condițiile de reacție
DEHIDROGENARE	Piperidină	Piridină	Pt sau Pd pe suport	300°C
HIDROGENARE	Benzen	Ciclohexan	Ni	200—220°C
	Stiren	Etil-ciclohexan Etil-benzen	Ni Cu	
	Naftalină	Tetralină Decalină	Ni sau NiO	200°C
	Fenol	Ciclohexanol cu urme de ciclohexanonă și ciclohexan	Ni	140—150°C
	Esteri ai acizilor aromatici	Esteri ai acizilor ciclohexancarboxilici	Ni	160—165°C
	Acizi ftalici	Acizi hexa-hidroftalici	NiO	
	Amino aromatice	Ciclohexil-amine	Ni	190°C
	Aniline N-alchilate	Derivați de ciclohexan	NiO, Pt	Presiune
	Naftilamine	Tetrahidronaftilamine	Ni	
	Nitrili aromatici	Imine aromatice	Ni	170°C, 10 mm Hg
	Piridină	Tetrahidro-piridină	Pt, Pd, Ir, Os, pe azbest	
		Piperidină	Ni	
REDUCERE CATALITICĂ	Nitroderivați	Amine	Ni, Fe, Zn, Co, Ag, Cu, Pt, Pd	
	Nitrobenzen	Anilină	Cu, sau $CuCrO_4$ aliaj Cu—Al	300—350°C
	p-Nitrotoluen	Xilidină	Ni—Cu	Intermediar se efectuează o clorometilare
DESHIDRATARE CATALITICĂ	Alcool β-fenil-etilic	Stiren	Al_2O_3	
	Fenil-metil-carbinol			
	Alcool α-naftil—β-etilic	Vinil-naftalină	Al_2O_3	
	Fenol	Difeniloxid	ThO_2	400°C

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6.7 (continuare)

Tipul procesului	Materiile prime	Produsele de reacție	Catalizatorii	Condițiile de reacție
HIDRATARE CATALITICĂ	Fenilacetilenă	Acetofenonă	H_3PO_4	300°C
	Clorbenzen	Fenol	$MgCl_2$ pe silicagel cu Cu_2Cl_2	550—600°C
			Cu_2Cl_2	
			Al_2O_3, H_3PO_4, $CuCl_2$ pe piatră ponce	
	Anilină	Fenol	Cr_2O_3 Al_2O_3	350—400°C
	Acid α-naftil-amin-3, 8—disulfonic	Acid α-naftol—3, 8-disulfonic	H_2SO_4 (3—5%) SeO_2	Autoclavă 200°C
IZOMERIZAREA CATALITICĂ A HIDROCARBURILOR	*p*-Dipropil-benzen	*m*-Dipropil-benzen	$AlBr_3$	
	1, 2, 4-trimetil-benzen	1, 3, 5-trimetil-benzen	$AlCl_3$	
	Toluen	*m*-Xilen + benzen	$AlCl_3$	
	α-Alchil-naftaline	β-Alchil-naftaline	Silicagel	420°C
ALCHILAREA HIDROCARBURILOR	Benzen + + cloruri de alchil	Monoalchil-benzeni	$AlCl_3$	
	Benzen și + + 2,5-diclorhexan	1, 4-Dimetil—1, 2, 3, 4-tetrahidro-naftalină	$AlCl_3$	
	Benzen + izobutan + alchene	Terț-alchil-benzeni + alcani ramificați	$AlCl_3$ BF_3 H_2SO_4	10—20°C 5 at
ALCHILARE PENTRU OBȚINEREA COMPUȘILOR CU AZOT	Toluen (xileni sau mezitilen) + amoniac	Benzonitril (tolunitril, xilonitril)	$MoO_3 \cdot P_2O_5$ pe Al_2O_3	500°C
HALOGENARE CATALITICĂ	Benzen	Clorbenzen	$FeCl_3$	
	Naftalină	Octa-clor-naftalină	$AlCl_3$ $FeCl_3$	200°C
	Difenil	Produs cu 65% clor	$FeCl_3$	100—200°C
	Antrachinonă	1, 4, 5, 8-tetraclor-antrachinonă	I_2	

Scanned with OKEN Scanner

Nitrarea hidrocarburilor aromatice este catalizată de ionul HSO_4^- provenit din acidul sulfuric. Nitrarea în fază gazoasă a benzenului cu NO_2 este catalizată de silicagel, în timp ce nitrarea cu N_2O_4 este catalizată de oxizii inferiori ai azotului.

Oxidarea se realizează în prezența unor oxizi ai metalelor, a unor oxidanți ca acidul cromic, acidul permanganic, acidul hipocloros sau apa oxigenată. Se mai citează ca exemple de catalizatori specifici: oxidul de argint, argintul și cuprul, compuși ai metalelor alcaline, manganului sau aluminiului, oxizi de vanadiu și molibden.

Catalizatorii de oxidare acționează prin adsorbția oxigenului și desorbția acestuia în stare activată.

Sinteza oxo utilizează mai ales catalizatori pe bază de cobalt, ca dicobalt octacarbonil $[Co(CO)_4]_2$ și naftenat de cobalt pe suport.

Esterificarea este catalizată, de acizii tari și sărurile lor cu baze slabe. Clorura de zinc îmbunătățește activitatea catalitică a acizilor. Se mai menționează: fluorurile de bor și de siliciu, clorurile de aluminiu, fier (Fe^{3+}) sau magneziu, metalele fin divizate.

Tabelul 6.7 cuprinde exemplificări de utilizare a catalizatorilor în diverse tehnologii concrete din industria de sinteză organică.

6.5.5.2 Mecanismul catalizei eterogene

Transformările chimice în sisteme eterogene cu catalizator solid reprezintă procese complexe care se desfășoară în cîteva etape succesive:

a) difuzia reactanților din masa principală a fluidului prin filmul de gaz care înconjoară particula de catalizator;
b) difuzia reactanților în porii catalizatorului;
c) adsorbția reactanților pe suprafața catalizatorului;
d) reacția chimică propriu-zisă;
e) desorbția produselor de reacție;
f) difuzia produselor de reacție de pe suprafața interioară a porilor;
g) difuzia produselor de pe suprafața exterioară a particulei.

Dintre acestea, etapa care se desfășoară cu viteza cea mai mică determină viteza întregului proces. În funcție de etapa determinantă de viteză se pot distinge următoarele trei domenii limită de desfășurare a reacțiilor:

— domeniul cinetic;
— domeniul de adsorbție;
— domeniul de difuzie.

Între acestea se găsesc domenii de tranziție, caracterizate de valori comparabile ale vitezelor a două sau mai multor etape ale procesului.

Difuzia și transferul de masă sînt determinate de viteză în domeniile cu temperaturi relativ ridicate, în timp ce reacția chimică devine determinantă la temperaturi mai joase. Aceasta, deoarece viteza reacției chimice (și, de asemenea, chemosorbția și desorbția) depind de temperatură conform legii lui Arrhenius, prin factorul $e^{-E/RT}$, în timp ce vitezele de difuzie și de transfer de masă nu sînt influențate atît de mult de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, la temperatură ridicată, constanta vitezei de reacție va fi cu mult mai mare decît coeficientul de transfer de masă și, ca urmare, procesul va fi limitat de transferul de masă în interiorul particulei sau, din exterior spre particulă. La temperatură joasă reacția chimică va tinde să devină treaptă determinantă deoarece, în acest caz, constanta vitezei de reacție este mai mică decît coeficientul de transfer.

Difuzia reactanților prin filmul de gaz — treapta determinantă de viteză. În cazul în care rezistența filmului de gaz este mult mai mare decît aceea la difuzia prin pori viteza procesului este limitată de viteza de transfer de masă a reactantului către suprafață, dată de coeficientul de transfer, k_g, dintre gaz și solid.

Viteza de transfer exprimată pe unitatea de suprafață exterioară, S_{ex}, este :

$$-\frac{1}{S_{ex}}\frac{dn_A}{dt} = k_g (C_{Ag} - C_{Ae}) \qquad (6.72)$$

în care C_{Ae} este concentrația reactantului la echilibru, pe suprafața particulei.

Valorile coeficientului de transfer de masă, k_g, se găsesc de obicei în literatura de specialitate sub forma unor corelații adimensionale, empirice sau semiempirice.

Este necesară precizarea că viteza de reacție globală este aceeași atît pentru reacțiile catalitice, cît și necatalitice, atunci cînd etapa determinantă de viteză este difuzia prin filmul de gaz.

Determinante de viteză — fenomenele de suprafață. Forma generală a ecuației vitezei de reacție pentru sistemele catalitice eterogene este :

$$r = \frac{\text{(termeni cinetici) (forța motoare)}}{\text{termeni de adsorbție}}$$

Forma ecuației, scrisă în termeni de presiuni parțiale, este diferită în cazul în care determinantă este adsorbția unui reactant, desorbția unui produs sau reacția dintre două molecule de reactant aflate pe doi centri activi vecini de pe suprafață (tabelul 6.8).

În practică, folosirea ecuațiilor cuprinse în tabelul 6.8 este dificilă și se consideră ca satisfăcătoare prezentarea datelor prin ecuații de viteză de ordinul *1*, ireversibile sau reversibile, de ordinul n, ireversibile, sau prin expresii simplificate, pe baza teoriei centrelor active :

$$-r_A = kC_A \qquad -r_A = k(C_A - C_{Ae}) \qquad -r_A = kC_A^n$$

$$-r_A = \frac{kC_A}{1 + k_1 C_A} \qquad -r_A = \frac{kC_A^2}{(1 + k_1 C_A)^2},$$

în care : $1 + k_1 C_A$ reprezintă termenul de adsorbție, conform teoriei centrelor active.

Difuzia prin pori — treapta determinantă de viteză. Pentru reacțiile catalitice eterogene mărimea particulei solide și diametrul mediu al porilor influențează viteza de reacție în situația în care difuzia internă este treapta limitantă de viteză.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6.8

Termeni ai ecuației de viteză pentru sistemele catalitice eterogene în care fenomenele de suprafață sînt determinante

Reacția	Mecanismul	Forța motoare	Termenul de adsorbție
$A \rightleftarrows P$ (Constanta de echilibru, K, este adimensională)	Adsorbția lui A controlează viteza	$p_A - \frac{p_B}{K}$	$1 + \frac{K_A}{K} p_A + K_P p_P$
	Reacția de suprafață controlează viteza, mecanism cu un singur centru	$p_A - \frac{p_P}{K}$	$1 + K_A p_A + K_P p_P$
	Reacția de suprafață controlează viteza ; A adsorbit reacționează cu poziția adiacentă vacantă	$p_A - \frac{p_P}{K}$	$(1 + K_A p_A + K_P p_P)^2$
	Desorbția lui P controlează viteza	$p_A - \frac{p_A}{K}$	$1 + \frac{K_A}{K} p_A + K_P p_P$
	A disociază cînd este adsorbit și adsorbția controlează viteza	$p_A - \frac{p_P}{K}$	$\left\{1 + \left(\frac{K_A}{K} p_A\right)^{1/2} + K_P p_P\right\}^2$
	A disociază cînd este adsorbit și reacția de suprafață controlează viteza	$p_A - \frac{p_P}{K}$	$\{1 + (K_A p_A)^{1/2} + K_P p_P\}^2$
$A + B \rightarrow P$ (Constanta de echilibru, K, are dimensiuni, $M^{1-}LT^2$)	Adsorbția lui A controlează viteza	$p_A - \frac{p_P}{K p_B}$	$1 + \frac{K_A p_P}{K p_B} + K_B p_B + K_P p_P$
	Reacția de suprafață controlează viteza	$p_A p_B - \frac{p_P}{K}$	$\{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_P p_P\}^2$
	Desorbția lui P controlează viteza	$p_A p_B - \frac{p_P}{K}$	$1 + K_A p_A + K_B p_B + K K_P p_A p_B$

Observații : 1. Termenul cinetic, neinclus în tabel, este constanta vitezei de reacție, k.

2. K_A, K_B, K_P sînt constante pentru echilibrul adsorbție-desorbție pentru produsele respective :

$$K_A = \frac{C_A}{p_A C_V} \; ; \; K_B = \frac{C_B}{p_B C_V} \; ; \; K_P = \frac{C_P}{p_P C_V}$$

iar $C_V = C_S - (C_A + C_B + C_P)$,

în care : C_V este concentrația centrelor active vacante de pe suprafața catalizatorului ; C_S — concentrația totală a centrelor active de pe suprafața catalizatorului.

Scanned with OKEN Scanner

Transferul de masă în interiorul structurii poroase depinde de raza medie a porilor și de condițiile de presiune din reactor.

Difuzia reactanților gazoși în interiorul canalelor înguste și sinuoase ale catalizatorilor poroși poate fi explicată prin trei mecanisme posibile.

1. În situația în care drumul liber mijlociu al moleculelor de gaz este cu mult mai mare decît diametrul porului, coliziunile dintre moleculele gazului sînt mai puțin numeroase decît acelea dintre molecule și pereții porului. În aceste condiții are loc așa-numita *difuzie Knudsen.*

2. Atunci cînd drumul liber mijlociu al moleculelor de gaz este cu mult mai mic decît diametrul porului, coliziunile moleculelor de gaz sînt mult mai frecvente decît coliziunile cu pereții porului și are loc, astfel, difuzia în bloc a moleculelor.

3. Un alt mecanism posibil este acela al difuziei de suprafață. Transportul are loc prin mișcarea moleculelor pe suprafață în sensul scăderii concentrației. Se pare că acest ultim mecanism prezintă o importanță mai redusă pentru cataliza la temperaturi ridicate.

Întrucît porii catalizatorului au secțiuni transversale neuniforme și căi sinuoase care pot chiar să se intersecteze, fluxul de difuzie pentru difuzia în bloc, sau pentru difuzia Knudsen, trebuie să fie multiplicat cu un factor geometric care ține seama de sinuozitate și de faptul că fracția solidă din volumul total al granulei împiedică curgerea. Se definește, astfel, o *difuzie efectivă*, D_e, care este legată de difuzia într-un mediu omogen prin relația:

$$D_e = D\frac{\psi}{s}, \tag{6.73}$$

în care: ψ este porozitatea particulelor;

s — factor de sinuozitate.

Aceasta înseamnă că, pentru calculul coeficientului de difuzie, se poate folosi fluxul de masă care rezultă dintr-un gradient de concentrație într-un mediu omogen, cu condiția introducerii factorului geometric ψ/s. Procedeele experimentale pentru estimarea difuziei efective includ difuzia și curgerea prin particule tabletate. Un procedeu ohișnuit este expunerea celor două fațete ale unui disc dîntr-un material solid, poros la reactanți puri, la aceeași presiune totală.

Porozitatea ψ este introdusă în factorul geometric pentru a explica faptul că fluxul de reactant pe unitatea de secțiune transversală totală este de ψ ori fluxul în cazul în care mediul este omogen (nu există particule solide).

Porozitatea poate fi măsurată convenabil prin stabilirea densității particulei, ρ_p, într-un picnometru care folosește un lichid nepenetrant. Densitatea reală, ρ_s, a solidului poate fi apreciată, de asemenea, prin observarea presiunii unui gaz (care nu este adsorbit) înainte și după introducerea sa într-un vas care conține o cantitate cunoscută de material.

Raportul ρ_p/ρ_s dă fracția de solid prezentă în particule, iar $(1 - \rho_p/\rho_s)$ este porozitatea.

Factorul de sinuozitate este introdus în factorul geometric pentru a face corecția de sinuozitate a porului și se definește ca raportul dintre lun-

gimea drumului care trebuie parcurs de moleculele ce difuzează între două puncte din interiorul granulei și lungimea liniei drepte care unește cele două puncte. Prezicerea teoretică a factorului de sinuozitate, s, este dificilă datorită dificultății găsirii unor modele poroase adecvate, dar valorile experimentale pot fi găsite din măsurători ale mărimilor D, D_e și ψ.

Pentru studiul modului în care difuzia în pori influențează viteza globală de reacție, Thiele a folosit un model geometric de formă placă (fig. 6.22), cu proprietăți izotropice.

Pentru un astfel de model se consideră că atît difuzia efectivă cît și conductibilitatea termică sînt independente de poziție. Deși acesta este un model idealizat, s-a dovedit că reprezintă într-o aproximație satisfăcătoare particulele reale de catalizator.

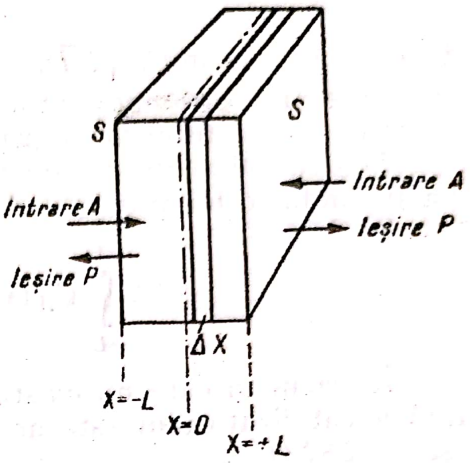


Fig. 6.22. Model geometric izotropic pentru studiul influenței difuziei în pori asupra vitezei globale de reacție

Pentru o reacție ireversibilă

$$A \rightarrow P$$

ce se desfășoară în interiorul particulei, bilanțul de materiale al reactantului A, care difuzează printr-un element de volum de grosime Δx are forma :

$$-SD_e \left.\frac{dC_A}{dx}\right|_{x+\Delta x} = -SD_e \frac{dC_A}{dx} - kC_A S\Delta x, \tag{6.74}$$

deoarece, în stare staționară, fluxul lui A la intrarea în element la $(x + \Delta x)$ trebuie să fie egal cu fluxul la ieșire, la x, minus cantitatea reacționată în interiorul elementului de volum, $S\Delta x$.

Simplificînd prin $SD_e\Delta x$ și trecînd la limită se obține o ecuație diferențială de forma :

$$\frac{d^2C_A}{dx^2} - \frac{kC_A}{D_e} = 0 \tag{6.75}$$

Condițiile limită sînt următoarele :

$$C_A = C_{AS} \quad \text{la } x = \pm L$$

și

$$\frac{dC_A}{dx} = 0 \quad \text{la } x = 0 \tag{6.76}$$

în care : C_{AS} este concentrația reactantului la suprafața particulei.

Aceasta înseamnă că la suprafața exterioară concentrația va fi cea corespunzătoare fazei gazoase, cu condiția să nu existe rezistență la transfer de masă în filmul de gaz, iar fluxul net prin planul $x = 0$ să fie nul, ceea ce implică ca difuzia limită prin această suprafață să fie aceeași în direcția creșterii și descreșterii lui x.

Scanned with OKEN Scanner

Soluția generală are forma :

$$C_A = M_1 e^{\lambda x} + M_2 e^{-\lambda x} \tag{6.77}$$

După introducerea condițiilor limită se găsește distribuția concentrațiilor în interiorul porului :

$$\frac{C_A}{C_{Ag}} = \frac{\cosh \lambda x}{\cosh \lambda L} \tag{6.78}$$

în care λ reprezintă $\sqrt{k/D_e}$.

În stare staționară, viteza de consum a reactantului A trebuie să fie egală cu fluxul total de A prin suprafețele exterioare.

Din considerente de simetrie, transferul total prin suprafețele exterioare va fi dublul celui prin $x = L$. Astfel,

$$-Sk \int_{-L}^{+L} C_A(x)\,dx = -2SD_e \left.\frac{dC_A}{dx}\right|_{x = \pm L} \tag{6.79}$$

În cazul în care nu există nici o rezistență la difuzie și întreaga suprafață a catalizatorului este accesibilă trecerii reactantului, viteza de reacție este $-2SLkC_{Ag}$.

Raportul :

$$\eta = \frac{-Sk \int C_A(x)\,dx}{-2SLkC_{Ag}} = \frac{-2SD_e \left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{x = L}}{-2SLkC_{Ag}} \tag{6.80}$$

numit *factor de eficacitate*, reprezintă proporția în care viteza de reacție este micșorată datorită rezistenței la difuzie prin por. Factorul de eficacitate se poate calcula prin evaluarea fie a integralei, fie a diferențialei de la numărătorul relației (6.80).

Din relațiile (6.78) și (6.80) se găsește :

$$\eta = \frac{\text{th } \lambda L}{\lambda L} = \frac{\text{th } \Phi}{\Phi} \tag{6.81}$$

în care : $\Phi = \lambda L = L\sqrt{k/D_e}$ este o mărime adimensională, numită *modulul lui Thiele*.

Pentru o reacție ireversibilă de ordinul *1*, care are loc într-un sistem de tipul celui prezentat în figura (6.22) s-a găsit că η se apropie de unitate pentru $\Phi < 0{,}2$. În aceste condiții nu există rezistență la difuzie deoarece viteza de reacție nu este limitată de difuzie.

Valorile lui Φ mai mari decît 5 indică faptul că difuzia internă este treapta determinantă de viteză.

Pentru acest caz se consideră că o aproximare de forma $\eta = 1/\Phi$ este suficient de bună pentru aplicații practice. Între aceste două valori limită ale lui Φ se poate considera că procesul este influențat în măsură comparabilă atît de reacția chimică cît și de transferul de masă. O valoare mică a modulului lui Thiele indică fie un por scurt, fie o reacție lentă, fie o difuzie rapidă.

Scanned with OKEN Scanner

Modelul particulei de catalizator din (6.22) nu este reprezentativ pentru toate tipurile de catalizatori industriali. Din punct de vedere geometric, particulele de catalizatori mai pot fi reprezentate prin sfere sau cilindri. Pentru aceste cazuri mărimea L a fost definită de către Aris astfel:

$$L = \frac{\text{volumul particulei}}{\text{(suprafața exterioară a particulei disponibilă pentru pătrunderea reactanților și pentru difuzia lor}}$$

Astfel, pentru particulă sferică $L = R/3$, iar pentru particulă cilindrică $L = R/2$, în care R este raza sferei, respectiv a cilindrului.

Deducerea expresiei factorului de eficacitate pentru particulele de formă cilindrică și sferică se face analog cu cazul particulei în formă de placă.

S-a găsit, astfel, că expresia factorului de eficacitate este:

— pentru particulă cilindrică:

$$\eta = \frac{2\ I_1(\lambda R)}{R\ I_0(\lambda R)} \tag{6.82}$$

— pentru particulă sferică:

$$\eta = \frac{3}{\lambda R}\left\{ \operatorname{cth}(\lambda R) - \frac{1}{\lambda R} \right\} \tag{6.83}$$

în care: I_0 și I_1 reprezintă funcțiile Bessel modificate, de ordin 0, respectiv 1.

6.5.5.3 Alegerea catalizatorilor industriali

Alegerea unui catalizator potențial este condiționată nu numai de natura chimică a acestuia, ci și de proprietățile fizice, printre care: aria suprafeței, porozitatea, diametrul porilor, diametrul particulei, capacitatea calorică, conductibilitatea termică, rezistența și stabilitatea în condițiile de reacție.

Catalizatorii industriali trebuie să corespundă următoarelor exigențe:

— capacitate de producție mare, astfel încît volumul util al reactoarelor să fie minim: în general, se recomandă o capacitate de producție de peste 20 g/l·h:

— selectivitate ridicată;

— sensibilitate scăzută față de otrăvuri și impurități;

— stabilitate la supraîncălziri;

— rezistență mecanică și la eroziune;

— durată de funcționare suficient de mare.

Tipuri de catalizatori. Pentru fiecare proces industrial este specifică o anumită clasă de catalizatori.

În general, catalizatorii folosiți pot fi:

— catalizatori acizi;

— catalizatori bazici;

— oxizi de metale, sulfuri și hidruri metalice;

Scanned with OKEN Scanner

— metale ;
— catalizatori organici.

Catalizatori acizi. Din această clasă fac parte :
— acizii minerali (H_3PO_4, H_2SO_4 pe suport solid, poros) ;
— aluminosilicații ;
— aluminotitanații ;
— heteropoliacizii ;
— rășinile sintetice — cationiți ;
— sărurile oxiacizilor minerali, mai ales cu metale grele (fosfați, sulfați, stanați, wolframați) ;
— halogenurile metalelor trivalente.

Catalizatorii acizi acționează prin formarea unui complex ion carboniu datorită donării unui proton unei perechi de electroni liberi din reactantul organic. În funcție de condițiile de operare, complexul carboniu poate acționa în reacții de alchilare, cracare, ciclizare, transfer de hidrogeni, izomerizare, polimerizare.

Catalizatori bazici. Cataliza bazică implică transferul unui proton de la reactant la catalizator.

Dintre catalizatorii bazici se pot cita :
— baze anorganice în stare solidă (hidroxizi ai metalelor alcaline și alcalino-pământoase) ;
— amide ale metalelor alcaline ;
— rășini sintetice-anioniți ;
— săruri ale acizilor slabi cu metale alcaline și alcalino-pământoase (carbonați).

Oxizi de metale, sulfuri și hidruri metalice. Acestea formează o clasă de tranziție între catalizatorii acizi și bazici și catalizatorii metale. Se utilizează în reacții de hidrogenare-dehidrogenare, izomerizare și cracare.

Activitatea oxidantă a oxizilor este legată de prezența a două stări de valență care permit ca oxigenul să fie eliberat și reabsorbit alternativ.

Metale. Principalele metale folosite drept catalizatori sînt elemente tranziționale din grupa a VIII-a a tabelului periodic.

Catalizatori organici. Catalizatorii organici solizi sînt mai puțin folosiți în industrie. Se menționează folosirea în reacțiile de oxidare a complecșilor chelatici, ftalocianinelor și poliftalocianinelor, precum și a sistemelor polimere cu un mare număr de legături duble.

Rășinile schimbătoare de ioni au o importanță tehnică mai mare. Acestea catalizează o gamă largă de transformări chimice, după mecanismul catalizei prin acizi și baze. Rășinile polistirenice sînt exemple tipice de ioniți cu acțiune catalitică.

Compoziția catalizatorilor industriali. Catalizatorii industriali nu se folosesc ca substanțe chimice pure, ci sub forma unor sisteme policomponente și polifazice complexe, la care se ajunge în urma unor studii experimentale. Aceste studii sînt cu atît mai necesare cu cît reproducerea exactă a compoziției chimice a catalizatorului nu constituie, întotdeauna, o garanție certă a reproducerii, în aceeași măsură, a activității catalitice, întrucît structura fizică sau cristalină a catalizatorului este un factor determinant.

Scanned with OKEN Scanner

Complexitatea compoziției catalizatorilor poate avea trei cauze:
— activarea catalizatorului prin adăugarea unor promotori;
— folosirea drept catalizatori a unor amestecuri de substanțe;
— folosirea catalizatorilor pe suport.

De obicei, în practică se folosesc toate aceste procedee în vederea preparării catalizatorilor industriali.

Promotorii sînt acele substanțe care se adaugă la catalizatori, în cantități de pînă la cîteva procente, în scopul îmbunătățirii proprietăților catalitice, avînd următoarele efecte:
— îmbunătățirea stabilității termice a catalizatorului;
— îmbunătățirea cineticii globale, prin accelerarea treptei mai lente asupra căreia catalizatorul nu are efect;
— modificarea structurii cristaline și, în consecință, a activității catalizatorului;
— creșterea ariei suprafeței interstițiale a cristalelor;
— împiedicarea desfășurării unor reacții nedorite.

În cazurile în care promotorii modifică proprietățile catalizatorilor se numesc modificatori.

Creșterea activității catalizatorului de cupru pentru hidrogenare a fost realizată prin adăugarea unor mici cantități de nichel, iar activitatea catalizatorului pe bază de oxid de wolfram, folosit la oxidarea completă a hidrocarburilor a crescut prin adăugarea a 1% NaOH.

Catalizatorii micști diferă de cei modificați prin aceea că sînt alcătuiți din amestecuri în cantități comensurabile. Catalizatorul mixt reprezintă, de obicei, o soluție solidă a unui component în celălalt sau un aliaj al acestora. Astfel, un catalizator mixt este o soluție solidă de MoO_3 și V_2O_5 cu structura cristalină a pentaoxidului de vanadiu.

Un tip foarte important de catalizator mixt este catalizatorul polifuncțional, care se prepară prin aplicarea pe suportul activ sau inert a unui component sau a mai multor componente active independente, fiecare catalizînd diferitele etape ale reacțiilor chimice complexe. Reprezentantul tipic de catalizator polifuncțional este cel format din platină pe oxid de aluminiu, folosit în procesele de aromatizare.

Sistemele de catalizatori polifazici constituie o altă variantă a catalizatorilor micști. Pot fi citate ca exemple amestecul mecanic a două componente (silicagel și oxid de aluminiu) în condiții care exclud interacțiunea lor, folosit la izomerizarea oxidului de etilenă, amestecul de cărbune platinat cu aluminosilicat, folosit la dezalchilare și amestecul de catalizatori de aluminosilicat și platină redusă cu hidrogen, pentru aromatizarea parafinelor.

Catalizatori pe suport. Acești catalizatori se prepară prin aplicarea componentului activ pe un suport, fără efecte catalitice specifice și cu o rezistență mecanică adecvată.

Suportul are următoarele funcțiuni:
— creșterea suprafeței active a catalizatorului prin distribuirea acestuia sub forma unui film subțire, ceea ce necesită o porozitate ridicată a suportului;

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6.9

Clasificarea suporţilor pentru catalizatori

Aria suprafeţei	Suprafaţa specifică, m^2/g	Porozitatea	Dimensiunea particulei	Exemple
Arie mică	0—1	neporoşi	particule mari	carbură de siliciu alund fibre de sticlă sticlă mată
	0,1	20—65%	4—8 mesh şi mai mari	alumină carborund piatră ponce metale poroase şi sinterizate
Arie mare	2—20	neporoşi	0,1—10 μ	azbest negru de fum caolin oxid de fier oxid de zinc bioxid de titan
	50—1 000	20—65%	.5—50 μ	geluri uscate bentonită bauxită alumină oxid de magneziu cărbune activ

Scanned with OKEN Scanner

— îmbunătățirea stabilității catalizatorului, prin menținerea cristalelor de catalizator suficient de îndepărtate unele de altele pentru a preveni unirea acestora ;

— îmbunătățirea activității și selectivității catalizatorului ; reducerea sensibilității catalizatorului la otrăvire ;

— favorizarea schimbului termic și prevenirea supraîncălzirilor.

Tabelul 6.9 cuprinde o clasificare a suporților de catalizatori de uz industrial, în funcție de mărimea suprafeței de contact, precum și unele caracteristici ale acestora.

Proprietățile fizice ale catalizatorilor. Proprietățile fizice ale catalizatorilor solizi au o influență decisivă asupra activității catalitice.

Principalele proprietăți fizice care diferențiază tipurile de catalizatori sînt :

— structura (compoziția de fază și structura rețelei cristaline) ;

— structura porilor (mărimea suprafeței, distribuția radială a porilor) ;

— proprietățile electrice și magnetice (conductibilitatea, susceptibilitatea magnetică) ;

— proprietățile mecanice (rezistența la presare și la uzură).

Prepararea catalizatorilor industriali. Prepararea catalizatorilor industriali este un proces dificil, care necesită procedee speciale, efectuate în condiții strict delimitate, în vederea realizării caracteristicilor fizico-chimice impuse, și anume :

— puritatea produsului finit ;

— suprafața specifică și structura poroasă optimă ;

— rezistența mecanică ;

— stabilitatea termică ;

— geometria granulelor ;

— omogenitatea masei catalizatorului.

Obținerea catalizatorilor implică două etape principale :

— prepararea compusului chimic într-o formă structurală adecvată ;

— activarea.

Datorită marii varietăți de catalizatori industriali și de posibilități de obținere a acestora, o clasificare riguroasă a procedeelor tehnologice este dificilă.

Totuși, luînd în considerare natura chimică a catalizatorilor și particularitățile metodelor de obținere, se pot evidenția următoarele grupe :

— catalizatori obținuți prin precipitare (săruri, oxizi, acizi, baze) ; geluri, catalizatori tabletați și pulverulenți, catalizatori formați (presați) ;

— catalizatori pe suport : catalizatori impregnați (săruri, oxizi, acizi, baze, metale), granulați, tabletați, formați (presați) ;

— catalizatori naturali (silicați și aluminosilicați) ;

— catalizatori obținuți prin topire (metale și oxizi) ;

— catalizatori scheletați (metale) ;

— catalizatori organici (rășini schimbătoare de ioni).

Catalizatorii se pot obține sub formă de : granule, pudre, tablete, cilindri, sfere și inele. În unele cazuri suportul și catalizatorul sînt amestecați ca pudre și apoi sînt presați în anumite forme, iar în alte cazuri suporții sînt preformați și materialul activ este depozitat ulterior pe suprafața su-

Scanned with OKEN Scanner

portului, după una din următoarele metode: impregnare, precipitare, coprecipitare, amestecare în stare umedă, pulverizare, depunere electrolitică.

Impregnarea. Se realizează prin îmbibarea suportului cu soluția apoasă a unei sări a catalizatorului, urmată de eliminarea excesului de soluție, uscare și calcinare. Uniformitatea impregnării se asigură prin menținerea suportului un timp îndelungat în soluția de impregnare. Pentru fabricarea cantităților mici de catalizatori se recurge la impregnare urmată de evaporarea solventului. De exemplu, catalizatorul pentru oxidarea benzenului la anhidridă maleică se prepară prin impregnarea pietrei ponce cu molibdat și vanadat de amoniu, urmată de evaporare.

Impregnarea suportului poate fi efectuată și cu o topitură de oxizi. Se menționează folosirea unor catalizatori din corindon impregnat cu pentaoxid de vanadiu topit sau cu amestec de pentaoxid de vanadiu și oxid de molibden (MoO_3) în procesele de oxidare a naftalinei și xilenului la anhidridă ftalică și a benzenului la anhidridă maleică.

În unele cazuri componentele active se impregnează pe un suport sub formă de pulbere, după care se efectuează granularea. Astfel, catalizatorul de potasiu-vanadiu folosit la oxidarea naftalinei la anhidridă ftalică în strat fix se obține prin această metodă. Un alt procedeu de impregnare a suportului constă în introducerea componentei active sub formă de vapori. Prin această metodă se impregnează oxidul de aluminiu sau aluminosilicatul cu acid fluorhidric sau triflorură de bor.

Este necesară precizarea că, în general, soluția de impregnare nu conține componentele active ale catalizatorului ca atare, ci alți compuși care trec în aceste componente prin transformări chimice.

Astfel, atunci cînd componentul activ este sub formă de oxizi, impregnarea se face cu soluție de săruri termic instabile (azotați, formiați, oxalați) sau acizi care se descompun ușor (acid cromic la prepararea catalizatorilor de crom).

Pentru obținerea catalizatorilor metalici pe suport este necesară impregnarea cu oxizi sau săruri ale acestora, urmată de reducerea cu ajutorul unui gaz sau al unei soluții reducătoare. Catalizatorii de platină pe oxid de aluminiu și pe gel de silice, reduși din săruri cu o soluție amoniacală de formaldehidă, constituie exemple tipice pentru această metodă. Prepararea catalizatorului de acid fosforic solid prin impregnare prezintă un aspect specific și anume acela că substanța de impregnare (acidul ortofosforic) interacționează cu suportul (gel de silice, kiselgur) formînd un nou compus, acidul silico-fosforic, care reprezintă componenta activă a catalizatorului. În acest caz, cantitatea de impregnant depășește cantitatea de suport.

Precipitarea. Această metodă implică, de asemenea, îmbibarea suportului cu o soluție, dar face uz de un agent chimic pentru a depozita catalizatorul pe suprafață.

Alte procedee de preparare a catalizatorilor includ:

— *coprecipitarea suportului* și catalizatorului din soluție, urmată de uscare;

— *amestecarea în stare umedă* a celor două componente, urmată de uscare;

Scanned with OKEN Scanner

— *pulverizarea soluției* componentei active pe suprafața suportului, procedeu indicat în cazurile utilizării suporților neporoși ;

— *depunerea electrolitică* pe suprafața suportului a catalizatorului metalic din soluția uneia din sărurile sale.

Catalizatorii fără suport includ :

— catalizatori naturali (argile naturale, bauxită) ;

— catalizatori obținuți prin topire (catalizatori metalici și oxizi metalici) ;

— catalizatori scheletați (numiți și catalizatori Raney).

Aceștia se fabrică prin spălarea cu un dizolvant a aliajului format dintr-un metal activ și un metal solubil în alcalii sau în acizi. Drept metale active se folosesc nichelul, cobaltul, cuprul și fierul. Drept componente solubile servesc aluminiul, magneziul și zincul. Nichelul Raney se obține prin tratarea cu alcalii a aliajului de nichel-aluminiu, cînd se dizolvă aluminiul.

Activarea suprafeței catalizatorilor implică îndepărtarea impurităților depuse în timpul fabricării și schimbarea naturii fizice sau chimice a acesteia.

Procedeele de activare sînt specifice fiecărui caz în parte.

Îndepărtarea eventualelor otrăvuri existente se realizează uneori prin încălzire moderată, alteori prin calcinare la temperaturi mai ridicate decît acelea utilizate în proces. În alte cazuri, se face tratarea cu anumite substanțe chimice pentru dizolvarea impurităților.

Adesea, catalizatorii metalici se prepară în atmosferă reducătoare, în prezența hidrogenului, care servește astfel, ca agent de activare. Alți catalizatori pot fi tratați cu oxigen, hidrogen sulfurat, oxid de carbon sau hidrocarburi clorurate. Astfel, unii catalizatori de platină pentru reformare catalitică sînt supuși alternativ acțiunii unei atmosfere oxidante și reducătoare și sînt tratați cu compuși clorurați. Activarea catalizatorului uzat de molibdat de cobalt se realizează prin arderea cărbunelui depus pe suprafață și reducerea în atmosferă de hidrogen.

În procesele industriale, problemele de reactivare a catalizatorilor uzați prezintă o deosebită importanță, iar în cazul în care reactivarea nu mai este posibilă devine necesară recuperarea componentelor active ale catalizatorului (care au de obicei un cost ridicat) și reutilizarea acestora. Întrucît, în foarte multe cazuri, recuperarea componentelor active din catalizatorii uzați nu și-au găsit, încă, o rezolvare definitivă, sînt necesare studii și cercetări laborioase în acest domeniu, care ar putea aduce un spor de economicitate proceselor tehnologice.

BIBLIOGRAFIE

1. Abaev, G. N. Zh. Prikl. Khim., **38** (10), 2242, 1965.
2. Abramazov, A. A., Ostrovski, M. V. Zh. Prikl. Khim., **35** (12), 2688, 1962.
3. Abramazov, A. A., Ostrovski, M. V. Zh. Prikl. Khim., **35** (11), 2426, 1962.
4. Amundson, N. R. Ind. Eng. Chem., **48** (1), 26, 1956.
5. Amundson, N. R., Aris, E. Chem. Eng. Sci., **7**, 121, 1958.
6. Aris, R. Chem. Eng. Sci., **6**, 265, 1957.
7. Aris, R., Amundson, N. R., A. I. Ch. E. Journal, **3**, 280, 1957.

Scanned with OKEN Scanner

8. Aris, R. Ind. Eng. Chem., **56** (7), 23, 1961.
9. Aris, R. Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **4**, 227, 1965.
10. Aris, R. Ind. Eng. Chem., **58**, 32, 1966.
11. Astarita, G. *Mass Transfer with Chemical Reaction*, Elsevier, 1967.
12. Benson, S. W. *The Foundations of Chemical Kinetics*, New York, Mc Graw-Hill Book Co., 1960.
13. Bilous, O., Amundsen, N. R., A. I. Ch. E. Journal, **2**, 117, 1956.
14. Bischoff, K. B. Chem. Eng. Sci., **16**, 731, 1961.
15. Bischoff, K. B. , A. I. Ch. E. Journal, **11**, 351, 1965.
16. Bischoff, K. B. Ind. Eng. Chem., **58**, 18, 1966.
17. Bischoff, K. B. Chem. Eng. Sci., **22**, 525, 1967.
18. Boreskov, O. K., J. Fiz. Khim., **33**, 1969, 1959.
19. Cairns, E., Prausnitz, J. Ind. Eng. Chem., **51**, 1441, 1959.
20. Carberry, J. J., A. I. Ch. E. Journal, **6**, 460, 1960.
21. Calistru, C., Leonte, C. *Tehnologia substanțelor anorganice*, Ed. didactică și ped., București, 1972.
22. Carberry, J. J. Ind. Eng. Chem., **58**, 41, 1966.
23. Chermin H. A. G., Van Krevelen D. W. Chem. Eng. Sci., **14** (1), 58, 1961.
24. Choudhary, V. R., Doraiswamy, L. K. Ind. Eng. Chem., Proc. Design and Develop., **11** (3), 420, 1972.
25. Coluret, F., James, B., Ronco, I. I. Chem. Eng. Sci., **25**, 17, 1970.
26. Corrigan, T. E., Dean, M. J. Brit. Chem. Eng., **13** (9), 1273, 1968.
27. Danckwertz, P. V. Trans. Faraday Soc., **46**, 701, 1950.
28. Danckwertz, P. V. Amer. Inst. Chem. Eng. J., **1**, 456, 1955.
29. Delmon, B. *Introduction à la cinétique hélérogéne*, Paris, 1969.
30. Dolgov, B. N. *Cataliza în chimia organică*, Ed. tehnică, București, 1962.
31. Douglas, J. M., Bischoff, K. B. Ind. Eng. Chem., Process Design and Develop., **3**, 130, 1964.
32. Ferrero, P., Berbe F., Flamme, L. R. Bull. Soc. Chim. Belg., **56**, 349, 1947
33. Freeh, E. J., Krane, H. G., Syverson, A., A. I. Ch. E. Journal **9** (3), 400, 1963.
34. Friedlander, S. K., Litt, M. Chem, Eng. Sci., **7**, 229, 1958.
35. Froment, G. F. Chem. Eng. Sci, **17**, 849, 1962.
36. Frost, A. A., Pearson, R. G. Kinetics and Mechanism, Wiley, 1961.
37. Gainer, J. L. Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **9** (3), 381, 1971.
38. Garwon, D. Ind. Eng. Chem., **47**, 594, 1955.
39. Gillespil, B., Carberry, J. J. Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **5**, 164, 1966.
40. Le Goff, P. Ind. Eng. Chem., **56** (8), 18, 1964.
41. Groggins, P. H. *Unit Process in Organic Synthesis*, Mc Graw-Hill, 1958.
42. Gunn, D. J. Chem. Eng. Sci., **22**, 1439, 1967.
43. Gutierez, J. L. Gen. Chim., **87** (5), 133, 1962.
44. Henderson, R. B., Goldish, D. M., Harris, E. R., Marsi, K. L., Mayfield, D. L. Osborne, C. E. *Probleme de chimie organică*, Ed. științifică, București, 1973.
45. Herten, J., Froment, G. F. Ind. Eng. Chem., Process Design and Develop., **7** (4), 516, 1968.
46. Homme, G. A. Ind. Chim. Belge, **35** (3), 179, 1970.
47. Hudgins, R. R., Petersen, E. E. Chem. Eng. Sci., **23**, 93, 1968.
48. Ioffe, I. I., Pismen, L. M. *Cataliza eterogenă în ingineria chimică*, Ed. tehnică, București, 1967.
49. Irving, J. P., Butt, J. B. Chem. Eng. Sci., **22**, 1859, 1967.
50. Jenkins, B., Thomas, W. J. Can. J. Chem. Eng., **48**, 179, 1970.
51. John, G. S., Mikovsky, R. J. Chem. Eng. Sci., **15**, 161, 1961.
52. Jottrand, R. Ind. Chim. Belge, **30** (2), 119, 1965.
53. Jungers, I. C. *Cinétique chimique appliquée*, Paris, 1956.
54. Jungers, J.C., Sajus, L. *L'analyse chimique*, Ed. Technip, Paris, 1967.
55. Kafarov, V. V., Reutskii, V. A. Usp. Khim., 30, 679, 1961.
56. Kafarov, V. V. Usp. Khim., **36** (2), 329, 1967.
57. Kafarov, V. V., Reutskii, V. A., Sharifuelin, V. P., Zhuravleva, T. Yu. Zh. Prikl. Khim., **47** (9), 2067, 1974.

Scanned with OKEN Scanner

7. REACTORUL — SEDIUL REACȚIEI CHIMICE

Aparatura de reacție include un complex de utilaje care asigură condițiile necesare pentru transformarea substanțelor inițiale în produse finite utile, pe baza unor procese chimice cu parametri tehnologici adecvați.

Procesele care au loc în aparatura de reacție reprezintă un ansamblu de fenomene chimice, termice, de difuzie și hidromecanice.

Utilajul tehnologic adecvat pentru desfășurarea unui proces chimic se reduce, în majoritatea cazurilor, la un aparat în care are loc reacția chimică. De obicei, acest aparat este dotat cu dispozitive pentru preluarea căldurii de reacție, încălzirea materiei prime, recircularea etc. Aceste dispozitive intră în componența reactorului dacă sînt dispuse în spațiul de reacție sau formează instalații anexe reactorului.

7.1 TIPURI DE REACTOARE

Marea diversitate a tipurilor constructive de reactoare existente și complexitatea condițiilor de operare face dificilă stabilirea unui criteriu unic de clasificare a acestora.

Clasificarea reactoarelor chimice se poate face în funcție de:

— structura sistemului de reacție;
— dinamica procesului;
— regimul termic.

În funcție de numărul fazelor care participă la reacții se face o diferențiere între:

— reactoare pentru sisteme omogene (gaz-gaz, lichid-lichid);
— reactoare pentru sisteme eterogene (gaz-lichid, lichid-lichid, gaz-solid, lichid-solid, solid-lichid-gaz).

Scanned with OKEN Scanner

Dinamica procesului, adică modul de operare al reactorului, generează clasificarea în :

— reactoare discontinui ;
— reactoare continui ;
— reactoare semicontinui.

Considerarea condițiilor termodinamice din reactor (regimul termic) permite diferențierea în :

— reactoare izoterme ;
— reactoare adiabatice ;
— reactoare neadiabatice (pseudoizoterme sau neizoterme).

Utilizarea, pentru un anume proces chimic, a unuia dintre tipurile de reactoare menționate depinde de specificul procesului și de capacitatea de producție impusă.

În prezent, în industria chimică se aplică cu precădere procedee continui. Totuși, pentru o serie de industrii procesele continui sînt neavantajoase sau chiar imposibil de aplicat. Acesta este cazul industriei de sinteze fine unde, datorită tonajului mic, multitudinii și complexității fazelor implicate în sinteza unui produs, cît și uzurii morale rapide a preparatelor, aplicarea proceselor continui nu-și găsește justificare.

7.1.1 REACTOARE DISCONTINUI

Reactoarele discontinui se pot adapta la condiții de reacție foarte diferite și de aceea se folosesc în cazurile în care în aceeași instalație se fabrică produși diferiți (industria coloranților, industria farmaceutică etc.) ; sînt recomandate pentru procesele caracterizate de viteze de reacții mici, adică timp de staționare mare al reactanților.

Reactoarele discontinui pot fi alimentate cu materii prime solide sau lichide cu vîscozitate ridicată. Oferă avantajele unor investiții inițiale reduse cît și a unei exploatări simple.

Principalele dezavantaje ale reactoarelor discontinui sînt :

— dificultatea automatizării și costul ridicat al acesteia ;
— volumul mare al aparaturii ;
— cheltuieli de manipulare ridicate.

În reactorul discontinuu reactanții se introduc în aparat, se aduce masa de reacție la condițiile de regim, iar după perfectarea reacției produsele se scot din reactor. Pe parcursul desfășurării procesului nu se introduc reactanți și nu se îndepărtează produse din reactor.

Etapele tehnologice la sinteza unui produs în reactorul discontinuu sînt următoarele :

— introducerea materiilor prime și auxiliare ;
— aducerea la condițiile de regim (amestecare și încălzire) ;
— transformarea chimică propriu-zisă la parametrii impuși ;
— descărcarea masei de reacție, după răcire prealabilă, și pregătirea reactorului pentru o nouă operare.

Scanned with OKEN Scanner

Durata procesului în reactorul discontinuu (durata șarjei) reprezintă intervalul de timp de la introducerea reactanților în aparat pînă la începerea șarjei următoare (evident, aceasta presupune succesiunea normală a șarjelor în reactor fără întreruperi accidentale). Durata șarjei este, astfel, suma timpilor necesari pentru reacția chimică și a timpilor de operare.

Notînd cu τ_i durata corespunzătoare etapelor tehnologice menționate, durata unei șarje se definește ca :

$$t_{șarjă} = \Sigma \tau_i \tag{7.1}$$

7.1.2 REACTOARE CONTINUI

În reactoarele continui reactanții sînt în curgere continuă în timpul procesului.

Rațiunile alegerii unui reactor de tip continuu sînt :

— necesitatea realizării unor producții mari ;

— viteza mare de desfășurare a procesului, ceea ce înseamnă timp de staționare redus ;

— prezența reactanților în stare gazoasă ;

— evitarea unor concentrații prea ridicate, care ar conduce la un control dificil al procesului sau la distribuții nedorite ale produselor.

Aceste reactoare se pretează foarte bine la reglarea operațiilor ceea ce facilitează introducerea cu succes a instalațiilor de control reglare și automatizare.

Alte avantaje :

— eliminarea timpilor morți necesari pentru încărcarea, descărcarea și pregătirea reactorului pentru o nouă șarjă ;

— realizarea de economii de energie ;

— condiții mai bune de igienă și protecția muncii.

Costul ridicat al instalațiilor auxiliare (pompe, elemente de control și automatizare) constituie principalul dezavantaj al acestor reactoare.

7.1.3 REACTOARELE SEMICONTINUI

Reactoarele semicontinui sînt identice din punct de vedere constructiv cu reactoarele discontinui, diferențierea datorîndu-se modului de operare diferit. Astfel, o parte din reactanți se introduc în aparat la începutul șarjei, iar ceilalți se adaugă în porțiuni pe parcursul procesului.

Aceasta permite efectuarea unei game mari de reacții, îndeosebi din domeniul sintezelor organice.

Reactorul semicontinuu se recomandă pentru :

— sisteme cu diferențe mici de densitate și vîscozitate între reactanți (gaz-lichid, solid-lichid, lichid-lichid) ;

— procese cu exotermicitate ridicată ;

Scanned with OKEN Scanner

— îmbunătățirea randamentului în produs dorit prin menținerea unor condiții adecvate, de exemplu menținerea unei concentrații scăzute a unuia dintre reactanți.

În procesele de clorurare, hidrogenare, oxidare cu aer, în fază lichidă, datorită volumului foarte mare al gazelor, introducerea treptată a acestora este o soluție tehnologică convenabilă. Barbotarea reactantului gazos în reactantul lichid prezintă și avantajul măririi suprafeței de contact dintre reactanți.

Procesul de nitrare a hidrocarburilor aromatice este reprezentativ pentru cazul aplicării operării semicontinui în vederea menținerii unei temperaturi optime în reactor. În această situație viteza de adăugare a celui de-al doilea reactant va fi determinată de viteza de transfer de căldură.

Reacțiile de diazotare se efectuează în sistem semicontinuu, în scopul menținerii unei concentrații scăzute a unuia dintre reactanți pentru evitarea descompunerii produsului de reacție și mărirea randamentului.

7.2 ECUAȚII DE DIMENSIONARE PENTRU REACTOARE

7.2.1 REACTOARE IDEALE

Proiectarea aparaturii de reacție este una dintre cele mai importante și complicate probleme din domeniul ingineriei chimice. Rezolvarea acestei probleme depinde de cunoașterea fenomenelor care concură la realizarea procesului chimic, sub aspect cantitativ și calitativ.

La trecerea de la scară de laborator sau stație pilot la scară industrială apar dificultăți dacă condițiile de similitudine între model și reactorul proiectat nu sînt corespunzătoare și, de asemenea, dacă nu este constantă compoziția fluxului de alimentare în reactor.

Aplicarea metodelor de modelare fizică și matematică a proceselor chimice deschide căile de rezolvare a acestor probleme.

Dificultatea dimensionării reactoarelor reale a făcut necesară elaborarea unor modele ideale care să le aproximeze cu o precizie satisfăcătoare și să prezinte, în schimb, avantajul unor rezolvări mai simple ale ecuațiilor de dimensionare.

Modelele de reactoare ideale sînt :

1. Reactoare cu amestecare perfectă (ideală)
a) reactoare discontinui ;
b) reactoare continui.
2. Reactoare continui cu deplasare totală (tubulare).

În reactoarele discontinui cu amestecare ideală condițiile sînt uniforme întrucît masa de reacție este perfect omogenizată. Timpul de staționare este același pentru toate elementele masei de reacție deoarece aparatul lucrează discontinuu și condițiile în interiorul reactorului sînt funcție numai de timp (fig. 7.1, *a*).

Scanned with OKEN Scanner

În reactorul continuu cu amestecare ideală condițiile sînt uniforme întrucît și aici există o omogenizare perfectă. Există, însă, o anume distribuție a timpului de staționare în reactor deoarece anumite elemente de materie pot părăsi reactorul imediat după intrare, iar altele pot rămîne un timp mai îndelungat.

Nr	Tipul aparatului	Schema aparatului	$C_A(\tau)$ 1	$C_A(L)$ 2
a	Discontinuu	A+B → C; A,B; A,B,C	C_{A0}; C_{AK}; τ	
b	Continuu cu amestecare perfectă	A+B → C; A,B; A,B,C	C_{A0}; τ	C_{A0}; L
c	Continuu cu deplasare totală	A+B → C; 2; A,B,C; A,B; 1	C_{A0}; 1; 2; τ	C_{A0}; L

Fig. 7.1. Modele de reactoare ideale :
a — reactor discontinuu ; *b* — reactor continuu cu amestecare perfectă ; *c* — reactor continuu tubular.

Pentru acest tip de reactoare timpul de staționare este variabil și are o semnificație fizică redusă (fig. 7.1, *b*).

Reactoarele cu amestecare ideală continui și discontinui nu sînt similare ; se poate considera, totuși, că reactorul continuu reprezintă condițiile din reactorul discontinuu la un moment dat.

În reactorul continuu tubular (cu deplasare totală) elementele de materie se succed continuu, rămînînd toate aceeași perioadă de timp în reactor. Condițiile în interiorul reactorului rămîn aceleași în timp pentru o secțiune transversală dată, dar variază, evident, între intrare și ieșire, adică pe lungimea reactorului (fig. 7.1, *c*). Se consideră, de asemenea, că nu există dispersie longitudinală și amestecare datorită difuziei în direcția curgerii.

7.2.1.1 Reactorul discontinuu. Calcularea timpului de reacție

Calcularea timpului de reacție necesar pentru atingerea unei anumite conversii constituie obiectivul principal al dimensionării reactorului discontinuu.

Cunoscînd cantitatea de reactant transformat, deci cantitatea de produs dorit format pe unitatea de volum în acest timp de reacție, se poate calcula

Scanned with OKEN Scanner

volumul reactorului pentru o producție dată. Timpul de reacție, τ, se determină prin efectuarea unui bilanț de materiale general de forma :

$$M_1 = M_2 + M_3 + M_4 \tag{7.2}$$

unde : M_1 este cantitatea de reactanți ce se introduce în unitatea de timp ;
M_2 — cantitatea de reactanți ce iese din reactor în unitatea de timp ;
M_3 — cantitatea de reactanți ce se transformă prin reacție chimică ;
M_4 — cantitatea de reactanți ce se acumulează dacă regimul este nestaționar.

Pentru reactorul discontinuu $M_1 = M_2 = 0$ (nu se introduce și nu se scoate nimic din sistem în decursul procesului) și deci :

$$M_3 = -M_4 \tag{7.3}$$

Deoarece : $M_3 = (-r_A)V$ și

$$M_4 = \frac{dn_A}{d\tau} = \frac{d[n_{A0}(1 - x_A)]}{d\tau} = -n_{A0}\frac{dx_A}{d\tau} \tag{7.4}$$

unde : V este volumul masei de reacție ;
A — se referă la reactantul limitant, A, pentru care s-a efectuat bilanțul de materiale.

Conform relației (7.3) :

$$(-r_A)V = \frac{n_{A0}dx_A}{d\tau} \tag{7.5}$$

Separînd variabilele și integrînd se obține :

$$\tau = n_{A0}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)V} \tag{7.6}$$

În cazul în care nu au loc variații de volum ($V = V_0$) relația (7.6) devine :

$$\tau = \frac{n_{A0}}{V_0}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \tag{7.7}$$

sau :

$$\tau = C_{A0}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \tag{7.8}$$

Deoarece volumul masei de reacție, V, rămîne rareori neschimbat se introduce coeficientul ε, numit *coeficient de expandare* care exprimă variația volumului de reacție cu conversia :

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A x_A) \tag{7.9}$$

Cu considerarea relației (7.9) relația (7.6) devine :

$$\tau = C_{A0}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)(1 + \varepsilon_A x_A)} \tag{7.10}$$

Scanned with OKEN Scanner

Noțiunea de timp spațial a fost introdusă pentru a exprima legătura dintre debitul de alimentare și volumul reactorului, V.

Timpul spațial se definește ca timpul necesar pentru prelucrarea unui volum de alimentare egal cu volumul reactorului, măsurat în condiții date :

$$\tau = V/V_0 \tag{7.11}$$

unde : V_0 este debitul volumetric de alimentare.

Viteza de volum, s, se definește ca raportul dintre volumul de alimentare în condiții date în unitatea de timp și volumul liber al reactorului ; se exprimă în unități timp^{-1}.

Deci, timpul spațial și viteza volumică sînt legate prin relația :

$$\tau = \frac{1}{s} \tag{7.12}$$

O viteză volumică de 4 h^{-1} indică faptul că în timp de 1 oră se introduce în reactor un volum de alimentare egal cu de patru ori volumul reactorului, în condiții date.

Un timp spațial de 19 s indică faptul că, la fiecare 19 secunde, în condiții date, în reactor este prelucrat un volum de alimentare egal cu volumul reactorului.

Bilanțul de materiale (ecuația 7.2), efectuat asupra reactantului limitant, A, pentru un reactor continuu cu amestecare perfectă are forma :

$$M_1 = M_2 + M_3 \tag{7.13}$$

Întrucît în reactor nu se acumulează nimic termenul $M_4 = 0$.

$$M_1 = M_{A0}(1 - x_{A0}) \tag{7.14}$$

$$M_2 = M_{A0}(1 - x_A) \tag{7.15}$$

$$M_3 = (-r_A)V \tag{7.16}$$

în care : M_A este debitul molar de alimentare ;

x_{A0} — conversia inițială, la intrarea în reactor (în cele mai multe cazuri $x_{A0} = 0$).

Introducînd relațiile (7.14—7.16) în relația (7.13) se obține :

$$M_{A0} = M_{A0}(1 - x_A) + (-r_A)V \tag{7.17}$$

de unde :

$$M_{A0}x_A = (-r_A)V \tag{7.18}$$

Prin rearanjarea termenilor se obține :

$$\frac{V}{M_{A0}} = \frac{x_A}{(-r_A)} \tag{7.19}$$

Scanned with OKEN Scanner

Înmulțind și împărțind termenul din partea stîngă a relației (7.19) cu V_0 și rearanjînd termenii se obține :

$$\frac{V}{V_0} = \frac{M_{A0}}{V_0} \frac{x_A}{(-r_A)} \tag{7.20}$$

sau :

$$\tau = C_{A0} \frac{x_A}{(-r_A)} \tag{7.21}$$

Relația (7.21) reprezintă ecuația de dimensionare pentru reactorul continuu cu amestecare ideală, care permite calcularea volumului reactorului, prin intermediul lui τ, cu condiția cunoașterii celorlalți trei termeni.

Astfel, cunoașterea vitezei de reacție, sau a expresiei acesteia, prin efectuarea studiilor cinetice experimentale, conduce la obținerea timpului spațial și, implicit, a volumului reactorului. Invers, dacă se cunoaște valoarea timpului spațial, în condiții specificate, se poate calcula valoarea vitezei de reacție în acele condiții.

Ușurința de interpretare a datelor obținute pe un reactor cu amestecare perfectă fac ca acesta să fie utilizat preferențial în studiile cinetice ale reacțiilor complexe, care cer o analiză diferențială.

În cazul în care la intrarea în reactor $x_{A0} \neq 0$ ecuația de proiectare devine :

$$\frac{V}{M_{A0}} = \frac{X_A - x_{A0}}{(-r_A)} \tag{7.22}$$

Ecuația de dimensionare (7.21) se poate rezolva grafic sau analitic. Analitic, în situația în care este cunoscută expresia vitezei de reacție. Reprezentarea grafică a ecuației este prezentată în figura 7.2.

Aria suprafeței hașurate reprezintă τ/C_{A0} constituind o indicație directă asupra mărimii volumului reactorului.

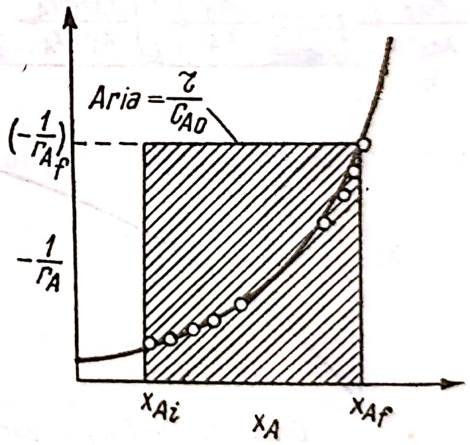


Fig. 7.2. Reprezentarea grafică a ecuației de dimensionare pentru reactorul continuu cu amestecare ideală

7.2.1.3 Reactorul continuu tubular

Întrucît într-un reactor continuu tubular există un gradient de concentrație continuu în direcția curgerii, bilanțul de materiale se efectuează asupra unui element de volum, dV (fig. 7.3).

Ca și în cazul anterior, $M_4 = 0$ (regim staționar, nu se acumulează nimic în reactor în timpul procesului).

$$M_1 = M_A \tag{7.23}$$

$$M_2 = M_A + dM_A \tag{7.24}$$

$$M_3 = (-r_A)dV \tag{7.25}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația de bilanț este :

$$M_A = (M_A + \mathrm{d}M_A) + (-r_A)\mathrm{d}V \tag{7.26}$$

Deoarece

$$M_A = M_{A0}(1 - x_A),$$

$$\mathrm{d}M_A = \mathrm{d}M_{A0}(1 - x_A) = -M_{A0}\mathrm{d}x_A \tag{7.27}$$

Relația (7.26) devine :

$$M_{A0}\mathrm{d}x_A = (-r_A)\mathrm{d}V, \tag{7.28}$$

de unde :

$$\frac{1}{M_{A0}}\int_0^V \mathrm{d}V = \int_{x_{A0}}^{x_A} \frac{\mathrm{d}x_A}{(-r_A)} \tag{7.29}$$

Pentru $x_{A0} = 0$ (nu există conversie inițială a reactantului A) se obține :

$$\frac{V}{M_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{\mathrm{d}x_A}{(-r_A)} \tag{7.30}$$

Înmulțind și împărțind cu V_0 se obține ecuația de dimensionare a reactorului tubular prin intermediul timpului spațial :

$$\tau = C_{A0}\int_0^{x_A} \frac{\mathrm{d}x_A}{(-r_A)} \tag{7.31}$$

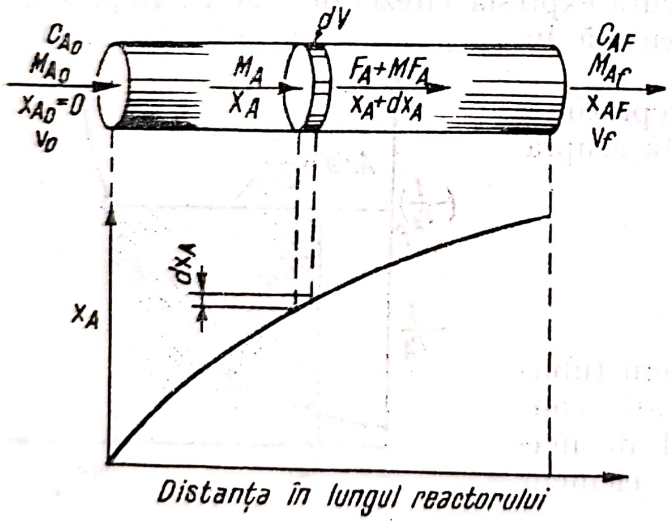


Fig. 7.3. Variația compoziției în reactorul continuu tubular

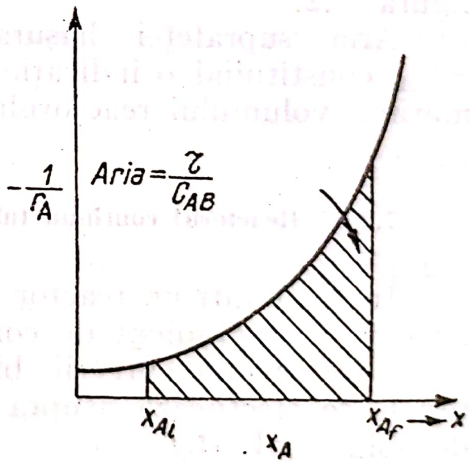


Fig. 7.4. Reprezentarea grafică a ecuației de dimensionare pentru reactorul continuu tubular

Ecuația (7.31) permite dimensionarea reactorului pentru un debit și o conversie dată.

Ca și în cazul reactorului continuu cu amestecare perfectă, dacă materia primă de alimentare pe care se bazează conversia (reactantul limi-

Scanned with OKEN Scanner

tant) intră în reactor, parțial transformată, adică $x_A \neq 0$, ecuația de dimensionare devine :

$$\tau = C_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \tag{7.32}$$

Deosebirea dintre ecuațiile de dimensionare ale reactorului continuu cu amestecare perfectă și reactorului tubular este aceea că în primul caz viteza de reacție r_A este constantă în interiorul reactorului, pe cînd în al doilea caz aceasta variază.

Ecuația de dimensionare a reactorului tubular este reprezentată grafic în figura 7.4.

7.2.2 COMPARAREA TIPURILOR DE REACTOARE IDEALE

Compararea performanțelor diferitelor tipuri de reactoare se poate face pe baza următoarelor două criterii :

— productivitatea reactorului în funcție de mărimea lui ;

— selectivitatea reactorului, adică măsura în care se poate limita formarea produselor secundare.

La definirea precisă a productivității reactorului este convenabil să se folosească ca referință un anumit reactant în locul produsului format. Această diferențiere este lipsită de importanță dacă în proces este implicată o singură reacție, dar este necesară pentru sistemele complexe.

Productivitatea specifică a reactorului se poate defini ca numărul de moli de reactant limitant, A, transformați în unitatea de timp pe unitatea de volum de spațiu de reacție.

Evident, pentru calcularea acestei mărimi este necesar ca numărul total de moli transformați în reactor în unitatea de timp să fie împărțit la volumul total al sistemului.

Analizînd ecuațiile de dimensionare ale reactorului discontinuu și reactorului continuu tubular se poate observa că, conversia în aceste reactoare va fi identică, indiferent de ordinul de reacție, cu condiția ca timpul spațial al reactorului tubular să fie egal cu timpul de reacție al reactorului discontinuu. Astfel, comparația se reduce la aceea dintre reactorul discontinuu și reactorul tubular, pe de-o parte și reactorul continuu cu amestecare perfectă, pe de altă parte.

7.2.2.1 Reacții simple

Reactorul discontinuu și reactorul tubular. Pentru o reacție de ordinul 1, de forma $A \rightarrow$ produse, se poate scrie :

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(C_{A0} - x) \tag{7.33}$$

în care : x reprezintă numărul de moli reacționați în unitatea de volum, după timpul τ ;

k_1 — constanta vitezei de reacție de ordinul 1.

Prin integrare se obține :

$$\tau_r = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_{A0}}{C_{A0} - x} \tag{7.34}$$

Productivitatea specifică a reactorului discontinuu, W_d, este :

$$W_d = \frac{x}{\tau_r} \tag{7.35}$$

sau, în termeni de conversie fracțională, x_A, $(x = C_{A0}x_A)$:

$$W_d = \frac{x_A C_{A0}}{\tau_r} = \frac{x_A C_{A0} k_1}{\ln[1/(1 - x_A)]} \tag{7.36}$$

deci :

$$\frac{W_d}{k_1 C_A} = \frac{x_A}{\ln[1/(1 - x_A)]} \tag{7.37}$$

Reactorul continuu cu amestecare perfectă

a) *Un singur reactor*

În stare staționară, pentru un reactor cu amestecare perfectă (fig. 7.5, *a*), bilanțul de materiale al reactantului limitant este :

$$V_0 C_{A0} - V_0(C_{A0} - x) = V_c k_1 (C_{A0} - x) \tag{7.38}$$

în care : V_0 este debitul volumetric ;

V_c — volumul reactorului continuu.

Productivitatea specifică a unui singur reactor continuu este dată de :

$$W_{c1} = \frac{V_0 x}{V_c} \tag{7.39}$$

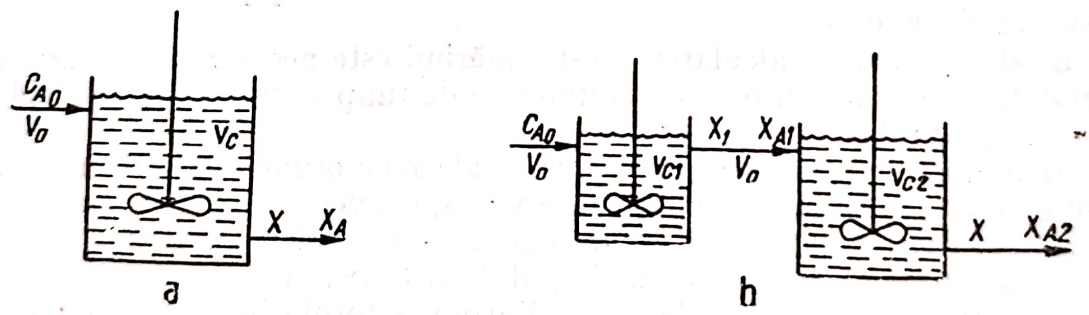


Fig. 7.5. Reactorul continuu cu amestecare perfectă :
a — un singur reactor ; *b* — reactoare de mărimi diferite legate în serie (sistem de două reactoare).

Deci :

$$\frac{V_0 x}{V_c} = k_1(C_{A0} - x) = k_1 C_{A0}(1 - x_A) \tag{7.40}$$

de unde :

$$\frac{W_{c1}}{k_1 C_{A0}} = (1 - x_A) \tag{7.41}$$

Scanned with OKEN Scanner

b) *Două reactoare*

Pentru cazul general, în care reactoarele au mărimi diferite (fig. 7.5, *b*), bilanțul de materiale al reactantului limitant pentru cele două reactoare are forma :

Reactorul 1 :

$$V_0 C_{A0} - V_0(C_{A0} - x_1) - V_{c1} k_1 (C_{A0} - x_1) = 0 \tag{7.42}$$

Reactorul 2 :

$$V_0(C_{A0} - x_1) - V_0(C_{A0} - x_2) - V_{c2} k_1 (C_{A0} - x_2) = 0 \tag{7.43}$$

adică :

$$V_0 x_1 = V_{c1} k_1 (C_{A0} - x_1) \text{ și} \tag{7.44}$$

$$V_0(x_2 - x_1) = V_{c2} k_1 (C_{A0} - x_2) \tag{7.45}$$

Introducînd conversia fracțională, x_A, se obține :

$$x_{A1} = \frac{V_{c1}}{V_0} k_1 (1 - x_{A1}) \text{ și} \tag{7.46}$$

$$x_{A2} - x_{A1} = \frac{V_{c2}}{V_0} k_1 (1 - x_{A2}) \tag{7.47}$$

În cazul în care reactoarele sînt de mărimi egale, adică :

$$V_{c1} = V_{c2} = \frac{1}{2} V_c \tag{7.48}$$

în care V_c este volumul minim total al celor două reactoare,

$$V_c = V_{c1} + V_{c2} \tag{7.49}$$

Productivitatea specifică a seriei de două reactoare este :

$$W_{c2} = \frac{V_0 x_2}{V_c} = \frac{V_0 C_{A0} x_{A2}}{V_c} \tag{7.50}$$

Din ecuațiile (7.46, 7.47 și 7.50), prin eliminarea lui x_{A1} se obține :

$$\frac{W_{c2}}{k_1 C_{A0}} = \frac{x_{A2}}{2} \left[\frac{(1 - x_{A2})^{\frac{1}{2}}}{1 - (1 - x_{A2})^{\frac{1}{2}}} \right] \tag{7.51}$$

Compararea reactoarelor în cazul reacțiilor simple. Analiza comparativă a ecuațiilor (7.37), (7.41) și (7.51) evidențiază corelația productivitate specifică-conversie. Pentru anumite valori ale conversiei J. C. Lee [6] prezintă o comparație între productivitatea specifică și volumul diferitelor tipuri de reactoare (tabelul 7.1) pentru o reacție de ordinul 1.

Scanned with OKEN Scanner

Din acest tabel reiese faptul că, pentru aceeași sarcină, un singur reactor continuu cu agitare trebuie întotdeauna să fie mai mare decît un reactor discontinuu sau tubular, raportul volumelor crescînd foarte mult cu conversia.

Tabelul 7.1

Caracteristici ale reactoarelor chimice

Tipul de reactor		Conversia			
		0,50	0,90	0,95	0,99
Reactor discontinuu sau reactor tubular	Productivitatea specifică	0,722	0,391	0,317	0,215
Un singur reactor cu amestecare perfectă	Productivitatea specifică ;	0,50	0,10	0,05	0,01
	Raportul volumelor-reactor cu amestecare perfectă/reactor discontinuu	1,44	3,91	6,34	21,5
Două reactoare cu amestecare perfectă	Productivitatea specifică ;	0,604	0,208	0,137	0,055
	Raportul volumelor-reactor cu amestecare perfectă/reactor discontinuu	1,19	1,88	2,31	3,91

Levenspiel [24] arată că pentru un sistem de j reactoare cu amestecare perfectă legate în serie volumul bateriei de reactoare tinde să se apropie de acela al unui reactor tubular, pentru cazul în care j tinde la infinit.

Prin creșterea numărului de reactoare în baterie, volumul total al sistemului se reduce, dar aceasta nu înseamnă că se reduce și costul total al instalației. Întrucît costul unui reactor depinde de costul dispozitivelor de amestecare și de transfer de căldură, fiind proporțional aproximativ cu volumul reactorului la puterea 0,6, numărul prea mare de reactoare cu amestecare perfectă legate în serie nu constituie o soluție economică. S-a găsit că, în general, costul minim al unei asemenea instalații se realizează la folosirea unei baterii de 3—6 reactoare.

7.2.2.2 Reacții multiple

Dacă în sistemul de reacție pot avea loc două sau mai, multe reacții chimice tipul de reactor folosit poate avea un efect considerabil asupra produselor formate.

Scanned with OKEN Scanner

Alegerea tipului de reactor implică un studiu cinetic corespunzător pentru cele două tipuri principale de reacții complexe :

— sisteme de reacții paralele ;

— sisteme de reacție consecutive.

Reacții paralele

1. *Un singur reactant.*

Pentru un sistem în care are loc reacția de formare a unui produs dorit (P), însoțită de reacția competitivă de transformare a reactantului în produs nedorit (Q), de forma :

$$A \xrightarrow{k_1} P$$

$$A \xrightarrow{k_2} Q$$

ecuațiile de viteză au forma :

$$r_{A1} = k_1 C_A^p \qquad (7.52)$$

$$r_{A2} = k_2 C_A^q \qquad (7.53)$$

În funcție de tipul de reactor, C_A poate fi considerat ca :

— concentrația reactantului A la un moment dat (reactor discontinuu) ;

— concentrația locală (reactor tubular, operare în regim staționar) ;

— concentrația în reactorul cu amestecare perfectă, operare în regim staționar).

Randamentul tehnologic pentru un astfel de sistem este :

$$\eta_A = \frac{k_1 C_A^p}{k_1 C_A^p + k_2 C_A^q} \quad \text{sau,} \qquad (7.54)$$

$$\eta_A = \left[1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{q-p} \right]^{-1} \qquad (7.55)$$

În funcție de mărimea ordinului de reacție pentru cele două reacții paralele se disting următoarele trei cazuri :

a) $p > q$, adică ordinul reacției principale este mai mare decît ordinul reacției secundare. Randamentul η_A va fi cu atît mai ridicat cu cît concentrația reactantului, C_A, va fi mai mare. În acest caz este de preferat alegerea unui reactor discontinuu, sau a unui reactor tubular, care permit concentrații inițiale mari ale reactantului. În reactorul continuu, cu amestecare perfectă concentrația reactantului este mai mică.

Dacă, din anumite considerente, este necesară alegerea reactorului cu amestecare perfectă, se vor folosi mai multe astfel de reactoare în serie.

b) $p < q$. În acest caz, randamentul ridicat este favorizat de concentrația scăzută a reactantului, reactorul cu amestecare perfectă fiind cel mai indicat. Dacă, totuși, este necesară folosirea unui reactor discontinuu, sau a unui reactor tubular, diluția reactantului prin recirculare constituie o soluție tehnică avantajoasă.

c) $p = q$. Randamentul nu este afectat de concentrația reactantului și se poate alege orice tip de reactor, care prezintă avantaje din alte puncte de vedere.

Scanned with OKEN Scanner

2. *Doi reactanți.*

Modul în care concentrațiile reactanților influențează alegerea tipului de reactor va fi discutat pentru sisteme de reacții paralele de forma :

$$A + B \rightarrow P$$
$$2B \rightarrow Q$$

Prezența celui de-al doilea reactant în sistem nu modifică principiile de alegere a reactorului, bazate pe compararea ordinelor de reacție relative.

Este, astfel, necesară compararea ordinului reacției principale în raport cu reactantul B, cu cel al reacției secundare și analiza modului în care concentrația lui B favorizează un randament ridicat în produs dorit.

Se disting trei cazuri, în funcție de valorile concentrațiilor C_A, C_B și anume :

a) Concentrațiile C_A, C_B — mari — justifică folosirea unui reactor discontinuu sau a unui reactor tubular ;

b) Concentrațiile C_A, C_B — mici — impun utilizarea unui reactor cu amestecare perfectă ;

c) Concentrațiile C_A, C_B—mult diferite (C_A— mare, C_B— mic sau invers) — necesită alegerea fie a unui reactor semicontinuu, fie a unui reactor cu amestecare perfectă și cu recirculare.

Reacții consecutive. Complexitatea mărită a sistemelor cu reacții consecutive față de cele cu reacții paralele face imposibilă alegerea tipului de reactor adecvat fără cunoașterea distribuției produselor în fiecare tip de reactor.

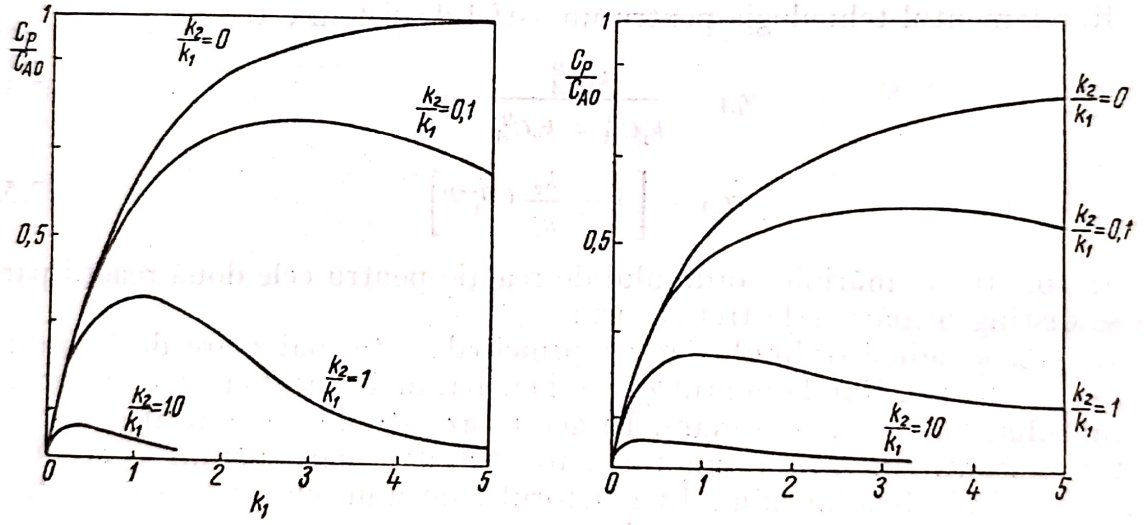


Fig. 7.6. Randamentul tehnologic în produs P pentru un reactor discontinuu sau tubular, în funcție de gradul de transformare al reactantului A

Reacțiile consecutive pot avea loc cu participarea unui sau mai multor reactanți :

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} Q \qquad (7.56)$$

$$A + B \xrightarrow{k_1} P \qquad (7.57)$$

$$P + B \xrightarrow{k_2} Q$$

Scanned with OKEN Scanner

În aceste reacții, P este produsul dorit, iar Q — produsul secundar.

În figurile (7.6) și (7.7) este prezentată o analiză comparativă a celor trei tipuri de reactoare ideale pentru reacții consecutive de forma (7.56).

Curbele prezentate în figura 7.6 reprezintă randamentul tehnologic în funcție de produsul $k_1\tau$, iar curbele din figura 7.7 dau randamentul relativ în produs dorit, P, în funcție de gradul de transformare al reactantului A.

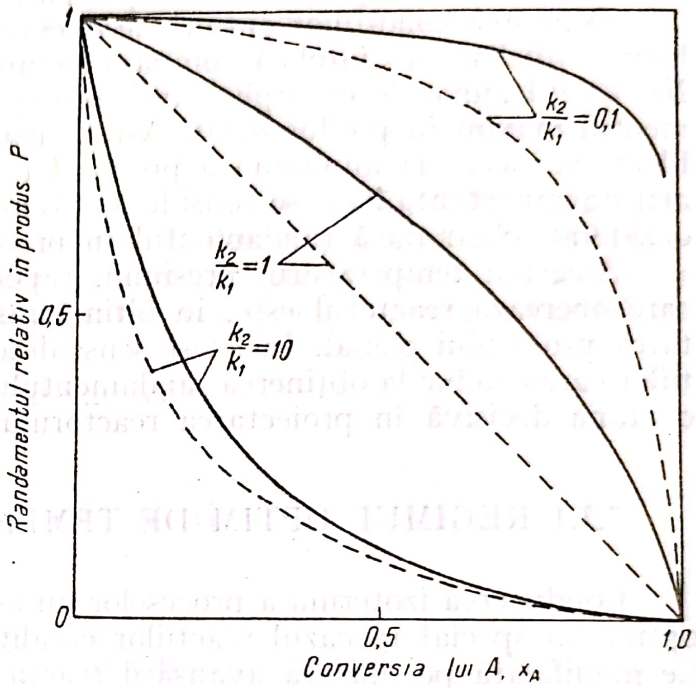


Fig. 7.7. Analiza comparativă a performanței reactorului discontinuu sau tubular cu cea a unui reactor continuu cu amestecare perfectă

Analizînd figura 7.7 se constată că randamentul în produs P este totdeauna mai mare pentru reactorul discontinuu, sau pentru reactorul continuu tubular, decît pentru un singur reactor cu amestecare perfectă și descrește cu creșterea conversiei reactantului A. Rațiunea alegerii unui reactor discontinuu sau tubular este evidentă. Dacă se preferă, totuși, utilizarea unui sistem cu amestecare perfectă, unica soluție eficientă este operarea într-o baterie de reactoare.

O situație similară cu cea anterioară apare în cazul reacțiilor de forma (7.57) ; folosirea reactoarelor discontinui sau tubulare fiind și în acest caz recomandată. Diferența dintre cele două tipuri de reacții consecutive considerate constă în faptul că, datorită stoichiometriei, reacția (7.57) nu poate conduce cantitativ la produs Q, nici la timp de reacție infinit, dacă în amestecul de alimentare raportul molar B/A este mai mic ca 2. Aceasta oferă posibilitatea controlului reacției prin alegerea unui raport molar adecvat.

Referitor la sistemele discutate, se impune precizarea ca o soluție tehnologică convenabilă, pentru evitarea degradării produsului principal B, la produse secundare, este înlăturarea acestuia, pe măsura formării, prin : distilare, extracție etc. Dacă această înlăturare nu este posibilă, pentru a obține un randament relativ ridicat în P se va lucra la conversii mici și se va evita, pe cît posibil, amestecarea mediului de reacție cu reactant proaspăt.

Scanned with OKEN Scanner

7.3. ALEGEREA CONDIȚIILOR OPTIME DE OPERARE A REACTORULUI

În condițiile progresului tehnic rapid al industriei chimice și competitivității produselor devine din ce în ce mai importantă stabilirea parametrilor optimi de operare a reactoarelor prin considerarea tuturor factorilor care afectează randamentul, prețul de cost și securitatea muncii.

Stabilirea condițiilor optime de operare a reactorului chimic este o problemă dificilă care implică compararea unor aspecte deseori contradictorii. Nu întotdeauna, de exemplu, sînt optime acele condiții care asigură randamentul maxim în produs dorit. Astfel, pentru multe sisteme complexe problema reducerii la minimum a produselor secundare formate în reacție este atît de importantă încît se consideră optime condițiile în care se rezolvă acest deziderat, chiar dacă randamentul în produs dorit nu mai este cel maxim.

Alegerea temperaturii, presiunii, raportului reactanților și conversiei la care operează reactorul este, în ultimă instanță, dependentă de economicitatea procesului global. În acest sens, determinarea experimentală a condițiilor care conduc la obținerea randamentului optim în produs dorit constituie o etapă decisivă în proiectarea reactorului chimic.

7.3.1 REGIMUL OPTIM DE TEMPERATURĂ

Conducerea izotermă a proceselor nu asigură, totdeauna, regimul termic, optim, în special în cazul reacțiilor catalitice, unde temperatura trebuie să fie modificată pe măsura avansării reacției.

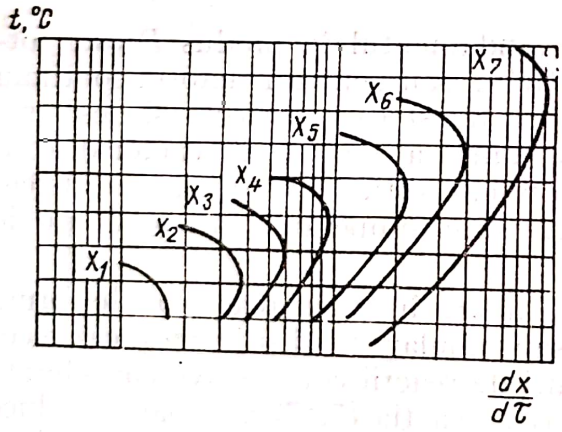


Fig. 7.8. Variația vitezei de reacție în funcție de temperatură pentru diferite grade de transformare, x

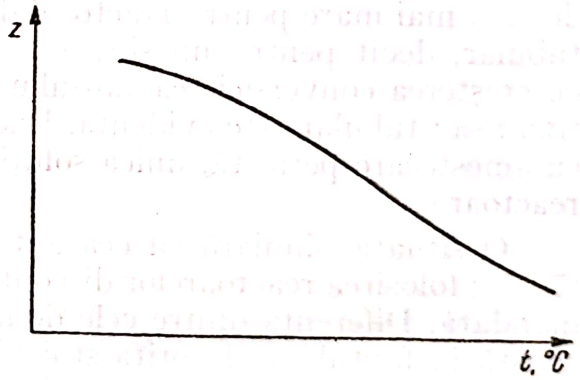


Fig. 7.9. Curba temperaturilor optime

Dependența vitezei de reacție de temperatură, pentru diferite grade de transformare, x, se poate urmări pe cale experimentală, iar datele cinetice obținute permit reprezentarea grafică a acesteia.

În acest scop, se trasează curbele cinetice $x - \tau$ (τ reprezintă timpul de contact) la diferite temperaturi. Se duc apoi tangentele la curbele obținute,

Scanned with OKEN Scanner

în punctele corespunzătoare diferitelor valori ale lui x. Tangentele obținute vor fi egale cu valorile vitezelor de reacție corespunzătoare temperaturilor respective. Se reprezintă grafic variația vitezei de reacție funcție de temperatură, pentru diferite grade de transformare, x, (fig. 7.8). Temperatura care corespunde valorii maxime a vitezei de reacție, pe curba obținută, este considerată optimă pentru gradul de conversie respectiv.

După cum reiese din fig. 7.8 nu există o temperatură optimă pentru întreg procesul, ci fiecărui grad de conversie îi corespunde o temperatură optimă. Curba temperaturilor optime se poate reprezenta în coordonate $T - x$ (fig. 7.9). Diagramele $T - x$ sînt utile pentru aprecierea funcționării reactoarelor. Astfel, marcînd pe diagramă temperaturile de lucru și gradele de conversie, se poate stabili în ce direcție și cu cît diferă temperatura de lucru de temperatura optimă.

Găsirea temperaturii optime este deosebit de importantă în cazul sistemelor complexe, unde selectivitatea poate fi îmbunătățită prin controlul riguros al temperaturii. Reacțiile chimice care au loc într-un astfel de sistem sau energii de activare diferite, adică raportul constantelor cinetice, k, variază cu temperatura.

Pentru un sistem complex în care au loc :

— reacția principală

$$A + B \rightarrow C + D \text{ și}$$

— reacțiile secundare

$$C + B \rightarrow S + D \text{ (reacție consecutivă)}$$

$$A + 2B \rightarrow S + 2D \text{ (reacție paralelă)}$$

energiile de activare corespunzătoare sînt E_1, E_2 și E_3. Dacă valorile acestor energii sînt diferite, de exemplu $E_3 > E_1 > E_2$, reacția paralelă este favorizată de o temperatură mai ridicată, pe cînd reacția consecutivă este favorizată de o temperatură mai scăzută. Ca urmare, temperatura optimă va fi mai ridicată în reactorul continuu decît în cel discontinuu.

În toate cazurile, temperatura optimă variază pe măsura desfășurării reacției. La început trebuie evitată reacția paralelă cu energia de activare mai ridicată, lucrîndu-se la o temperatură mai scăzută. Spre sfîrșitul reacției, epuizarea reactantului A determină oprirea reacției paralele ; în schimb, reacția consecutivă devine periculoasă și controlul procesului se realizează prin ridicarea temperaturii.

Este necesară precizarea că în cazul reactorului tubular nu se poate vorbi de o valoare optimă a temperaturii, ci de un profil optim.

Pentru a obține profilul optim al temperaturii este necesar să se scrie relația care exprimă selectivitatea funcție de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, raportul dintre cantitatea de produs dorit și cantitatea de reactant consumat este :

$$\sigma = \frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_3} = \frac{A_1 \exp(-E_1/RT)(1-x)(1-z) - A_2 \exp(-E_2/RT)(2x-z)(1-z)}{A_1 \exp(-E_1/RT)(1-x)(1-z) + A_3 \exp(-E_3/RT)(1-x)(1-z)^2} =$$

$$= \frac{1 - \frac{A_2}{A_1} \exp -(E_2 - E_1)/RT \frac{2x-z}{1-x}}{1 + \frac{A_3}{A_1} \exp -(E_3 - E_1)/RT \ (1-z)} \qquad (7.58)$$

în care : r_1, r_2, r_3 reprezintă vitezele celor trei reacții considerate ;

x, z — gradele de transformare pentru reacția principală și reacția paralelă* ;

A — factor preexponențial (constanta de viteză la temperatură infinită).

Condiția de selectivitate maximă este :

$$\frac{d\sigma}{dT} = 0, \text{ adică :}$$

$$(E_1 - E_2) \frac{A_2}{A_1} \frac{2x-z}{1-x} \exp -(E_2 - E_1)/RT + \frac{A_2}{A_1} \frac{A_3}{A_1} \frac{(2x-z)(1-z)}{1-x} \exp -(E_3 +$$

$$+ E_2 - 2E_1)/RT = (E_3 - E_1) \frac{A_3}{A_1} (1-z) \exp -(E_3 - E_1)/RT -$$

$$- \frac{A_2}{A_1} \frac{A_3}{A_1} \frac{(2x-z)(1-z)}{1-x} \exp -(E_3 + E_2 - 2E_1)/RT \qquad (7.59)$$

Cu ajutorul ecuației (7.59) se poate calcula valoarea optimă a temperaturii pentru orice valoare a lui x și z, cu condiția cunoașterii parametrilor cinetici.

În general, realizarea practică a profilelor de temperatură optime este dificilă. Se pot realiza, totuși, îmbunătățiri ale selectivității trecînd de la un profil de temperaturi ascendent la un profil descendent, variind debitul fluidului de răcire sau schimbînd sensul de circulație al acestuia.

7.3.2 RAPORTUL OPTIM AL REACTANȚILOR

Întrucît considerentele economice reclamă obținerea unor cantități maxime de produse din cantități minime de materii prime (în special cînd acestea sînt scumpe) pentru sistemele cu doi sau mai mulți reactanți problema găsirii raportului optim al acestora, în condiții de reacție specificate, este deosebit de importantă.

---

* La scrierea ecuațiilor de viteză (r_1, r_2, r_3) s-a considerat că, concentrațiile speciilor participante în cele trei reacții sînt : $C_A = 1 - x$; $C_B = 1 - x - y$; $C_C = x - y$; $C_D = x + y$; $C_S = y$ în care : y reprezintă gradul de transformare pentru reacția consecutivă. Întrucît, conform stoichiometriei, $x + y = z$, ecuațiile de viteză au fost scrise, pentru simplificare, în termeni de x și z.

Scanned with OKEN Scanner

În majoritatea proceselor din industria organică unul din reactanți este, în general, mai valoros decît ceilalți. În acest caz este de dorit ca amestecul de alimentare a reactorului să se alcătuiască astfel încît să se atingă cel mai mare grad de transformare posibil al reactanților valoroși, chiar dacă conversia celorlalți rămîne mai scăzută.

Pentru stabilirea compoziției optime a amestecului de alimentare este necesară precizarea dacă reacția din sistemul considerat are loc în apropierea echilibrului sau departe de acesta.

S-a stabilit că la desfășurarea reacției în apropierea echilibrului este optimă compoziția stoichiometrică a amestecului de reacție. Se impune, însă, precizarea că raportul optim între reactanți în amestecul de alimentare este diferit pentru cazurile în care se urmărește obținerea conversiei maxime a tuturor reactanților sau numai a celui mai scump.

Evident, pentru primul caz este valabilă afirmația de mai sus. Pentru cel de-al doilea caz stoichiometria reacției este factorul determinant. Astfel, dacă coeficientul stoichiometric al unui reactant într-o reacție este mai mic sau egal cu suma tuturor coeficienților stoichiometrici (atît produse de reacție cît și reactanți), creșterea cantității din acest component în amestecul de alimentare va crește gradul de transformare al tuturor celorlalți reactanți. Dacă, însă, coeficientul stoichiometric al unui reactant, i, este mai mare decît suma tuturor coeficienților, atunci gradul de transformare al celorlalți reactanți va crește la valori mici ale cantității inițiale de reactant i, va trece printr-un maximum și va descreste din nou cu creșterea mai departe a acestei cantități.

Determinarea raportului optim al reactanților pentru sisteme în care reacțiile se desfășoară departe de echilibru, depinde de caracterul ecuațiilor cinetice.

Pentru mărirea eficienței producției este de obicei avantajos să se încarce reactanții în proporții stoichiometrice și la concentrații maxime. În cazul sistemelor complexe, însoțite de efecte termice ridicate, evitarea reacțiilor secundare nedorite și controlul temperaturii se poate realiza prin diluarea reactanților cu un inert. Dacă, totuși, unul din reactanți este deosebit de scump devine necesară folosirea excesului altui reactant mai puțin valoros, ceea ce se dovedește a fi deosebit de avantajos atunci cînd separarea reactantului scump netransformat din fluxul de produs este dificilă.

Astfel, dacă în reacția simplă $A + B \rightarrow P$ care are loc într-un reactor continuu, A este reactantul scump, folosirea unui exces, e, de reactant B permite micșorarea volumului reactorului conducînd însă la creșterea cheltuielilor de exploatare ale instalației, ca urmare a folosirii recirculării.

Dacă ecuația de viteză pentru reacția de mai sus are forma

$$(-r_A) = kC_AC_B,$$

iar C_{A0} este concentrația inițială a reactantului A, volumul reactorului se determină din ecuația de proiectare :

$$V_r = \frac{M_A x_A}{kC_{A0}(1 - x_A)(1 + e - x_A)} \qquad (7.60)$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru valori constante ale mărimilor M_{A0}, k, C_{A0} și x_A volumul amestecului de reacție se micșorează cu creșterea lui e ; în același timp, însă, cresc cheltuielile legate de încărcarea excesului reactantului B. În acest caz, se pune problema obținerii unei valori optime a excesului , e, pentru care cheltuielile totale sînt minime.

Folosirea unuia din reactanți în exces este indicată și pentru reacțiile în care echilibrul trebuie să fie deplasat în direcția formării produselor dorite.

7.3.3 TIMPUL DE CONTACT

Problema alegerii unui timp de contact optim este legată de cantitatea de catalizator folosit și de asigurarea selectivității optime a procesului.

Pentru sistemele de reacții complexe este de dorit să se asigure acele condiții în care viteza de obținere a produsului dorit, r_1, este mult mai mare decît viteza de formare a produselor secundare, r_2, adică $r_1 \gg r_2$.

În situația în care expresiile cinetice ale acestor procese sînt diferite, variind timpul de contact, τ, se poate găsi o anume valoare a acestuia, la care se realizează selectivitatea optimă.

Astfel, dacă ordinele reacțiilor principală și secundară sînt n și, respectiv, m, ecuațiile de viteză corespunzătoare vor fi :

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_1 C^n \tag{7.61}$$

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_2 C^m \tag{7.62}$$

Întrucît concentrațiile produselor principal, C_1, și secundar, C_2, sînt dependente de variația concentrației reactantului, C, după integrare și rearanjarea termenilor se obține :

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{k_1}{k_2}\,\tau^{\frac{n-m}{(1-n)(1-m)}} \tag{7.63}$$

Analizînd relația (7.63) se observă că :

— la $n > m$ mărimea timpului de contact are ca efect creșterea selectivității :

— la $n < m$, mărimea timpului de contact conduce la scăderea selectivității.

7.3.4 CORELAȚIA PRODUCTIVITATE MAXIMĂ — ÎNCĂRCARE OPTIMĂ PENTRU REACTORUL DISCONTINUU

În exploatarea reactoarelor discontinui apare necesitatea rezolvării următoarelor probleme :

— care este durata optimă a procesului pentru obținerea unei productivități maxime ?

Scanned with OKEN Scanner

— care este încărcarea optimă ce asigură micșorarea cheltuielilor de producție ?

Se știe că, în majoritatea cazurilor, viteza de reacție scade treptat pe măsura avansării reacției. Viteza maximă de reacție apare în momentul zero, cu excepția reacțiilor succesive, și dacă singurul scop ar fi obținerea unui randament maxim în reactor, în condițiile unor timpi de operare zero, s-ar părea că soluția optimă ar fi descărcarea reactorului după un timp de reacție scurt și reumplerea imediată cu reactant proaspăt. În acest caz, însă, apare necesitatea separării unor mari cantități de reactanți de o cantitate mică de produs.

În condițiile în care se impune obținerea unei cantități, M_p, de produs P, la un timp de reacție, t_r, și timp de operare t_o, productivitatea medie pe unitatea de volum de reactor este :

$$\overline{W} = \frac{M_P}{t_r + t_o} \qquad (7.64)$$

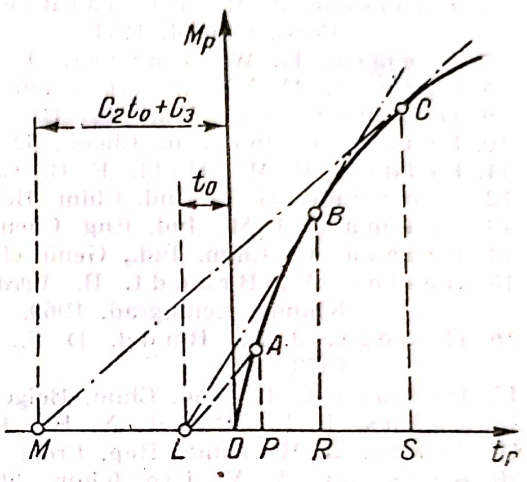


Fig. 7.10. Determinarea grafică a productivității maxime în cazul unui reactor discontinuu

Productivitatea maximă va fi dată, prin urmare, de valoarea maximă a raportului din relația (7.64). Acest maximum se găsește convenabil pe cale grafică. Astfel, conform, figurii 7.10, productivitatea medie este dată de panta dreptei LA, adică de AP/LP, în timp ce valoarea maximă a productivității va fi tangenta LB dusă la curbă din punctul L. Abscisa punctului B reprezintă timpul de reacție necesar pentru atingerea productivității maxime.

Timpul de reacție astfel obținut, $t_{r,\,max}$ nu este însă, în mod necesar, cel optim. Stabilirea timpului optim implică considerarea cheltuielilor de producție. Acestea includ :

— cheltuieli raportate la unitatea de timp de lucru al instalației, C_1 ;

— cheltuieli raportate la unitatea de timp, datorite opririi instalației în vederea operațiilor auxiliare (timp de operare), C_2 ;

— cheltuieli suplimentare, de exemplu pentru utilaje speciale, forță de muncă etc., C_3.

Cheltuielile totale pe unitatea de masă de produs sînt deci :

$$\overline{C} = \frac{C_1 t_r + C_2 t_o + C_3}{M_P} \qquad (7.65)$$

Pentru asigurarea economicității maxime a instalației valoarea raportului din relația (7.65) trebuie să fie minimă. Această valoare se găsește trasînd tangenta la curba $M_P - t_r$, în punctul de coordonate $\left(-\frac{C_2 t_o + C_3}{C_1}, 0\right)$, segmentul MC în figura 7.10.

Analizînd figura 7.10 se observă că punctele ce reprezintă productivitatea și încărcarea maximă a reactorului nu coincid.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. Aris, R. *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Prentice-Hall, Inc., 1969.
2. Badguerahamian, M. M. Génie chimique, **96** (3), 567, 1966.
3. Boelhonwer, C., Huibers, D. Th. A., Waterman, H. I. Génie chimique, **85** (2), 50, 1961.
4. Carberry, J. J. Ind. Eng. Chem., **58** (10), 41, 1966.
5. Carberry, J. J. Brit. Chem. Eng., **11** (9), 1011, 1966.
6. Coulson, J. M., Richardson, J. F. *Chemical Engineering*, vol. III, Pergamon Press, Oxford, 1971.
7. Cremer, H. W., Davies, I. *Chemical Engineering Practice*, vol I, London, 1956.
8. Cremer, H. W. *Chemical Engineering Practice*, vol. IX, Buterwotzhs, London, 1965.
9. Doraiswamy, Ph. D. Brit. Chem. Eng., **6** (5), 315, 1961.
10. Fan, L. T. Ind. Eng. Chem., **52** (11), 921, 1960.
11. Felder, R. M., Hill, F. B. Chem. Eng. Sci, **24**, 385, 1969.
12. Froment, G. F. Ind. Chim. Belge, **34** (2), 93, 1969.
13. Eakman, J. M. Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **8** (1), 53, 1969.
14. Gelain, C. Chim. Ind., Génie chimique, **102** (7), 984, 1969.
15. Hailov, V., Brandt, B. *Vvedenie v tehnologiu osnovnogo organiceskogo sinteza*, Izd. Khimia, Leningrad, 1969.
16. Hendry, J. E., Rudd. D. F., Seader, J. D., A. I. Ch. E. Journal, **19** (1), 1 1973.
17. Hofmann, H. Ind. Chim. Belge, **26** (11), 1405, 1961.
18. Johns, L. E., Reed, X. B., Jr. Chem. Eng. Sci., **29** (1), 288, 1974.
19. Jones, J. R. Annu. Rep. Progr. Chem., Sect. A, 1971 (pub. 1972), **68**, 101.
20. Kafarov, V. V. Usp. Khim., **36** (2), 329, 1967.
21. Kittrell, J. B., Mezaki, R. Brit. Chem. Eng., **11** (12), 1538, 1966.
22. Kramers, H., Westerterp, K. R. *Chemical Reactor Design and Operation*, Chapman & Hall, 1963.
23. Krevelen, D. W. Génie chimique, **84** (4), 109, 1960.
24. Levenspiel, O. *Tehnica reacțiilor în ingineria chimică*, Ed. tehnică, București, 1967.
25. Magyar, M. Int. Chem. Eng., **8** (3), 505, 1968.
26. Mihail, R., Cîrloganu, C. *Reactoare în industria chimică*, Ed. Tehnică, București, 1963.
27. Mukherjee, S. P., Doraiswamy, C. R. Brit. Chem. Eng., **10** (2), 93, 1965.
28. Mukherjee, S. P., Doraiswamy, L. K. Brit. Chem. Eng., **11** (11), 1380, 1966.
29. Nemanic, D. J., Tierney, J. W., Aris, R. Chem. Eng. Sci., **11**, 199, 1959.
30. Osborne, F. T., Martin, D. C., Stannett, V. T., Stahl, E. P. Can J. Chem. Eng. **49** (6), 813, 1971.
31. Racz, G. Magy. Kem. Foly, **72** (11), 498, 1966.
32. Reisfeld, V. O. Erkova, L. N. *Oborudovanie proizvodstv osnovnogo organicesskogo sinteza i sinteticeskih kauciukov*, Izd. Khim., Moskva, 1965.
33. Roberts, G. W. Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **10** (2), 324, 1971.
34. Scheibel, E. G. Ind. Eng. Chem., **46** (8), 1569, 1954.
35. Schoenemann, K. Chim. at Ind., Génie chimique, **77** (4), 89, 1957.
36. Shah, M. J. Ind. Eng. Chem., **57** (10), 18, 1965.
37. Smirnov, N. N. Zh. Prikl. Khim., **36** (11), 2419, 1963.
38. Spalding, D. B. Chem. Eng. Sci., **11**, 183, 1959.
39. Strickland-Constable, R. F. Chem. a Ind., **50**, 1514, 1960.
40. Trambouze, P. Rev. Inst. franc. Pétrole, **15** (11), 1648, 1960.
41. Trambouze, P. Génie chimique, **84** (6), 189, 1960.
42. Trambouze, P. Ind. Chim. Belge, **2**, 151, 1961.
43. Trambouze, P. Brit. Chem. Eng., **74**, 246, 1962.
44. Walas, M. S. *Reaction Kinetics for chemical Engineers*, Mc. Graw-Hill, New York, 1959.
45. Wicke, E. Chim, et Ind., Génie Chimique, **77** (6), 153, 1957.
46. Wright, B. S. Brit. Chem. Eng., **9** (2), 102, 1964.
47. Van de Vusse, J. G. Chem. Eng. Sci., **21** (12), 1239, 1966.
48. Van de Vusse, J. G. Chem. Eng. Sci., **17**, 507, 1962.
49. Vignes, J. P., Trambouze, P. Chem. Eng. Sci., **17**, 73, 1962.
50. Zoulian, A. Chim. et Ind., **103** (8), 973, 1970.

Scanned with OKEN Scanner

8. ELEMENTE DE MODELARE MATEMATICĂ

8.1. OBIECTUL MODELĂRII

Dezvoltarea tehnologiei chimice moderne, caracterizată de continua asimilare de noi tehnologii și perfecționarea celor existente a necesitat aplicarea celor mai perfecționate metode științifice de prognoză, investigare și calcul. Apariția calculatoarelor electronice și dezvoltarea rapidă a ciberneticii au determinat abordarea într-o nouă manieră a metodelor de studiu a proceselor prin intermediul modelelor.

Prin model se înțelege un obiect homomorf care, comparativ cu originalul, este simplificat sub anumite aspecte, păstrînd însă toate proprietățile și toți parametrii ce urmează a fi studiați în vederea unei reproduceri exacte. Această definiție consemnează faptul că modelul conține numai acea parte din proprietățile originalului care permit reproducerea trăsăturilor specifice ale obiectului, necesare rezolvării problemei practice considerate.

Scopul modelării constă în corelarea teoretică a caracteristicilor fizice și dimensionale ale unui sistem, corelare care să ofere informații asupra răspunsului sistemului la schimbarea valorilor parametrilor săi, în diferite variante, și a modificărilor necesare perfecționării.

Modelarea matematică este un instrument util pentru reducerea volumului de experimentări, în numeroase cazuri fiind singurul mijloc adecvat pentru realizarea transpunerii la scară industrială a proceselor chimice.

Modelul matematic constituie modul cel mai general de exprimare a proprietăților sistemului. Modelarea matematică permite să se stabilească corespondența cantitativă între caracteristicile procesului și tipul de aparat, oferind bazele științifice pentru optimizarea proceselor tehnologice, atît în faza de proiectare cît și în faza de exploatare, în vederea realizării unor tehnologii competitive din punct de vedere economic.

Alcătuirea modelelor matematice implică analiza detaliată a sistemelor sub aspectul structurii și influenței factorilor fizici, ceea ce impune utili-

Scanned with OKEN Scanner

zarea cunoștințelor din domeniile hidrodinamicii, transferului de masă și de căldură, cineticii chimice, automatizării și abilitatea mînuirii aparatului matematic.

Modelarea fizică, efectuată în scopul studiului proceselor de transfer de căldură și masă și al hidrodinamicii fluxurilor în reactor contribuie la conceperea unui model adecvat al acestuia.

Datele experimentale și modelele fizice constituie principalele surse de obținere a relațiilor de calcul și informațiilor necesare pentru elaborarea modelelor matematice, referitoare la parametrii importanți ai proceselor chimice și anume:

— comportarea cinetică a sistemului și constantele vitezelor de reacție;
— coeficienții de transfer de masă și de căldură;
— date de echilibru.

Din punct de vedere al obiectivului urmărit, modelele matematice pot fi:

— *modele de simulare*, în care se consideră că procesul se desfășoară în condiții de lucru fixate apriori și se urmărește determinarea, într-un utilaj cu caracteristici constructive cunoscute, a performanței realizate la transformarea unui flux de alimentare dat;

— *modele de dimensionare*, în care se urmărește determinarea dimensiunilor constructive și a regimului de lucru care asigură performanța impusă.

În funcție de specificul problemelor studiate se pot elabora diferite modele matematice ce se diferențiază în două clase importante:

— modele dinamice;
— modele statice.

Modelele dinamice reproduc procesele fizico-chimice așa cum au loc în sistem, în timp ce descrierea calitativă a proceselor într-un domeniu limitat al cîmpului de variabile este caracteristică modelelor celei de a doua clase.

În modelarea matematică studiul procesului se conduce pe calea variației diferiților parametri corelați în modelul matematic, pe mașina de calcul. Aceasta permite obținerea, într-un interval de timp scurt, de indicații asupra diferitelor variante de realizare a procesului.

În afară de aceasta, diferitele modele care se pot alcătui pentru un sistem dat se deosebesc între ele prin numărul parametrilor considerați; cu cît modelul ales se bazează pe considerarea unui număr mai mare de parametri și proprietăți ale sistemului cu atît domeniul său de utilizare este mai larg.

La alegerea modelului trebuie să se ia în considerare următoarele:

— modelul trebuie să reflecte complet caracterul fluxurilor de materii și energie, printr-o descriere matematică cît mai simplă;
— parametrii modelului trebuie să poată fi determinați experimental sau prin alte metode;
— în cazul sistemelor eterogene modelele se aleg pentru fiecare fază, iar modelele pentru fiecare fază pot fi aceleași sau diferite.

Pentru obținerea modelului matematic sînt necesare:

— metode teoretice;
— date experimentale;
— algoritmul de calcul.

Scanned with OKEN Scanner

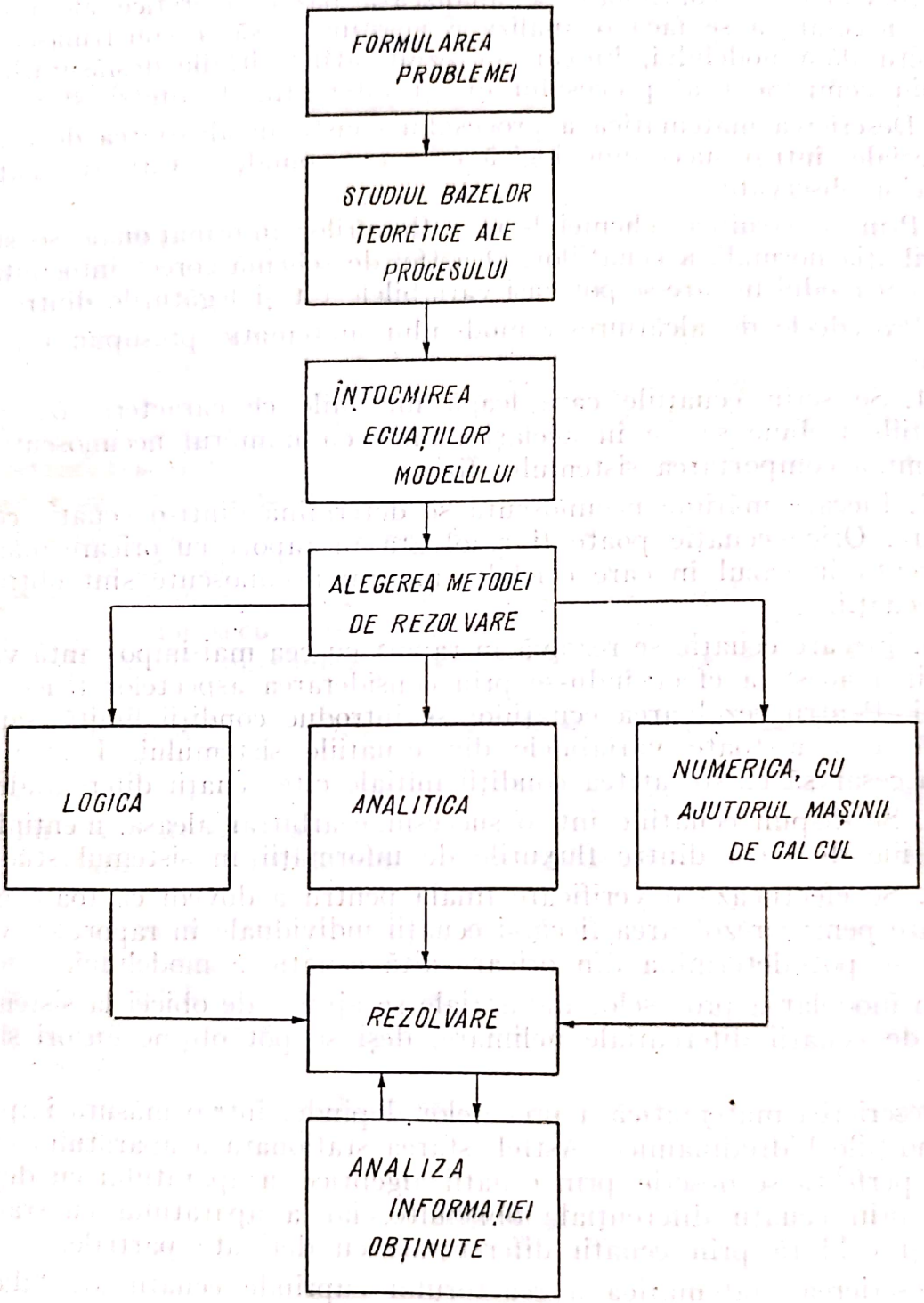


Fig. 8.1 Schema generală a procesului de modelare matematică.

Scanned with OKEN Scanner

Realizarea modelului matematic comportă mai multe etape succesive (fig. 8.1).

În primul stadiu se stabilește scopul analizei, precum și căile de rezolvare a problemei. În continuare se analizează bazele teoretice ale procesului. Este necesar să se facă o analiză a acestuia și să se construiască schema structurală a modelului, din care să rezulte atît legitățile desfășurării fiecărui stadiu component al procesului cît și interacțiunile dintre stadii.

Descrierea matematică a procesului constă în alcătuirea de ecuații diferențiale, într-o succesiune logică care corespunde naturii și esenței fenomenelor observate.

Prin construirea schemei bloc a fluxurilor informaționale se stabilește distribuția normală a ecuațiilor. O astfel de schemă corect întocmită indică clar atît modul în care se pot găsi variabilele cît și legăturile dintre acestea.

Procedeele de alcătuire a modelului matematic presupun următoarele etape :

1. Se scriu ecuațiile care leagă mărimile ce caracterizează procesul. Ecuațiile trebuie să fie în același număr cu numărul necunoscutelor care determină comportarea sistemului fizic ;

2. Fiecare mărime necunoscută se determină dintr-o ecuație corespunzătoare. Orice ecuație poate fi rezolvată în raport cu oricare mărime necunoscută în cazul în care celelalte mărimi necunoscute sînt obținute din alte ecuații.

3. Fiecare ecuație se rezolvă în raport cu cea mai importantă variabilă, stabilirea acesteia efectuîndu-se prin considerarea aspectelor fizice ale problemei. Pentru rezolvarea ecuațiilor se introduc condiții limită sau valori inițiale pentru toate variabilele din ecuațiile sistemului. Pentru aceasta este necesar să existe atîtea condiții inițiale cîte ecuații diferențiale există.

4. Se dispun ecuațiile într-o succesiune arbitrar aleasă, menținînd însă corelațiile de bază dintre fluxurile de informații în sistemul studiat.

5. Se efectuează o verificare finală pentru a dovedi că toate mărimile necesare pentru rezolvarea fiecărei ecuații individuale în raport cu variabila aleasă se pot determina din oricare altă ecuație a modelului.

În modelarea proceselor industriale se ajunge de obicei la sisteme complexe de ecuații diferențiale neliniare, deși se pot obține uneori și ecuații liniare.

Descrierea matematică a proceselor depinde, într-o măsură importantă, de condițiile hidrodinamice. Astfel, starea staționară a aparatului cu amestecare perfectă se descrie prin ecuații algebrice, a aparatului cu deplasarea ideală prin ecuații diferențiale obișnuite, iar a aparatului cu transfer de masă și căldură prin ecuații diferențiale cu derivate parțiale.

Descrierea matematică a reactorului cuprinde ecuații ale bilanțurilor de materiale și termice, ecuații hidrodinamice și ecuații cinetice.

Rezolvarea analitică a ecuațiilor diferențiale neliniare a constituit principala dificultate, actualmente depășită prin aplicarea metodelor numerice de rezolvare pe calculatoare.

Scanned with OKEN Scanner

8.2. ALCĂTUIREA MODELULUI CINETIC

Construirea modelului matematic al unui reactor se începe cu modelul cinetic. Se stabilește mecanismul procesului, ecuațiile tuturor reacțiilor chimice posibile și, apoi, ecuațiile care oglindesc dependența vitezei de reacție de concentrațiile reactanților, de temperatură și presiune. Aceste dependențe nu pot fi stabilite numai prin metode teoretice, ci se precizează experimental, în condiții în care viteza de reacție nu trebuie să fie influențată de procesele de transfer de masă și de căldură.

Precizia limitată a datelor experimentale obținute pentru sistemele de reacții complexe se datorește dificultăților experimentale generate de diferențele dintre valorile constantelor vitezelor de reacție și ale energiilor de activare în diferite trepte, precum și de modificarea activității catalizatorului. Din această cauză este oportună utilizarea unor ecuații simplificate, care să descrie modificarea compoziției amestecului de reacție într-un domeniu limitat de variație a temperaturii și a compoziției inițiale.

Exactitatea descrierii matematice depinde atît de exactitatea datelor asupra vitezei transformărilor chimice cît și de veridicitatea ecuațiilor fizicii matematice care fac parte din descrierea matematică.

Pentru proiectarea corectă a reactorului trebuie să se obțină date asupra vitezelor reacțiilor individuale în stare staționară pe un interval larg de temperaturi și concentrații. Studierea precisă a cineticii atît a reacției principale cît și a celor secundare conduce la găsirea condițiilor care permit atingerea selectivității maxime a procesului de obținere a unui anumit produs util.

Conceperea modelului cinetic al unui sistem de reacții chimice complexe implică următoarele etape :

1. Se postulează un mecanism de reacție pe baza prezentării detaliate a treptelor singulare de reacție ;
2. Se stabilește experimental viteza modificării concentrațiilor reactanților ;
3. Se stabilesc vitezele de reacție pentru mecanismul postulat, pe baza valorilor experimentale ale vitezelor transformărilor chimice.

Alegerea modelului cinetic dintr-o serie de posibilități postulate se face prin cercetarea deosebirilor dintre fiecare variantă și prin intermediul experimentărilor.

De cele mai multe ori se dovedește utilă prezentarea datelor experimentale într-o formă implicită :

$$C_i = f(C_{i0},\ V_0) \tag{8.1}$$

$$r_i = f(C_{i0},\ V_0) \tag{8.2}$$

în care : C_{i0} reprezintă concentrația inițială a reactantului i ;
r_i — viteza reacției chimice în raport cu componentul i;
V_0 — volumul amestecului de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Această exprimare permite stabilirea parametrilor ușor reglabili și conducerea experimentelor după un plan independent de forma ecuației cinetice. Prin aceasta, domeniul încercărilor se restrînge, iar precizia valorilor obținute crește.

8.2.1 MODELAREA UNEI REACȚII CHIMICE ELEMENTARE

Pentru o reacție chimică elementară de forma

$$A + B \xrightarrow{k} C + D,$$

care are loc într-un reactor cu amestecarea perfectă, expresia vitezei de reacție este

$$r = kVC_A C_B$$

în care: r este viteza de reacție în volumul V, mol·s^{-1};
k — constanta vitezei de reacție.

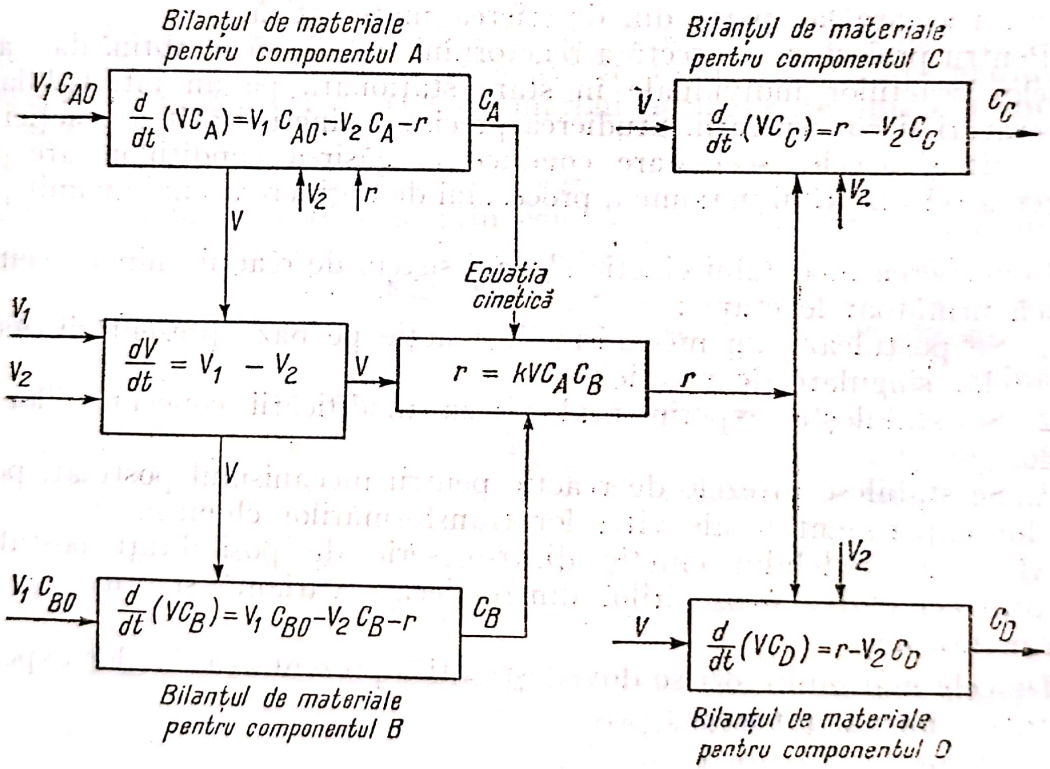


Fig. 8.2 Schema bloc pentru o reacție chimică elementară într-un reactor cu amestecare perfectă

Ecuațiile bilanțului de materiale pentru reactanți și pentru produșii de reacție sînt:

$$\frac{d}{dt}(VC_A) = V_1 C_{A0} - (V_2 C_A + r) \qquad (8.3)$$

$$\frac{d}{dt}(VC_B) = V_1C_{B0} - (V_2C_B + r) \tag{8.4}$$

$$\frac{d}{dt}(VC_C) = r - V_2C_C \tag{8.5}$$

$$\frac{d}{dt}(VC_D) = r - V_2C_D \tag{8.6}$$

în care: V_1 și V_2 reprezintă debitele volumetrice la intrarea, respectiv, ieșirea din reactor [$m^3 \cdot s^{-1}$];

C_{A0}, C_{B0} — concentrațiile inițiale ale reactanților A și B [$mol \cdot m^{-3}$];

C_A, C_B, C_C, C_D — concentrațiile finale ale partenerilor de reacție mol m^{-3}.

Mărimea r se obține din ecuațiile cinetice pentru care C_A, C_B și V sînt mărimi de intrare, după care se introduce valoarea acesteia în ecuațiile (8.3—8.6).

Schema bloc pentru sistemul considerat este prezentată în figura 8.2.

8.2.2 MODELAREA UNUI SISTEM DE REACȚII CHIMICE COMPLEXE

8.2.2.1. Reactor discontinuu

Pentru sistemul de reacții:

I. $A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D$

II. $C + B \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} E$

III. $A + E \underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} F$

ecuațiile de viteză sînt următoarele:

$$r_1 = k_1VC_AC_B \tag{8.7}$$

$$r_2 = k_2VC_CC_D \tag{8.8}$$

$$r_3 = k_3VC_CC_B \tag{8.9}$$

$$r_4 = k_4VC_E \tag{8.10}$$

$$r_5 = k_5VC_AC_E \tag{8.11}$$

$$r_6 = k_6VC_F \tag{8.12}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuațiile bilanțului de materiale pentru fiecare din componentele reacțiilor sînt :

$$\frac{d}{dt}(VC_A) = r_2 - r_1 + r_6 - r \tag{8.13}$$

$$\frac{d}{dt}(VC_B) = r_2 - r_1 + r_4 - r_3 \tag{8.14}$$

$$\frac{d}{dt}(VC_C) = r_1 - r_2 + r_4 - r_3 \tag{8.15}$$

$$\frac{d}{dt}(VC_D) = r_1 - r_2 \tag{8.16}$$

$$\frac{d}{dt}(VC_E) = r_3 - r_4 + r_6 - r_5 \tag{8.17}$$

$$\frac{d}{dt}(VC_F) = r_5 - r_6 \tag{8.18}$$

Introducînd constantele de echilibru :

$$K_I = \frac{k_1}{k_2}\ ;\ K_{II} = \frac{k_3}{k_4}\ ;\ K_{III} = \frac{k_5}{k_6}$$

ecuațiile cinetice pentru reacțiile I—III au forma :

$$r_I = k_1\left(C_A C_B - \frac{1}{K_I} C_C C_D\right) \tag{8.19}$$

$$r_{II} = k_3\left(C_C C_B - \frac{1}{K_{II}} C_E\right) \tag{8.20}$$

$$r_{III} = k_5\left(C_A C_E - \frac{1}{K_{III}} C_F\right) \tag{8.21}$$

În figura 8.3, se prezintă schema bloc pentru sistemul de reacții considerat.

Din ecuațiile bilanțurilor de materiale se determină concentrațiile C_i, iar ecuațiile cinetice se folosesc pentru găsirea vitezelor de reacție, r_i.

Pentru întocmirea programului de calcul al acestor ecuații în funcție de variația concentrației reactanților în timp sînt necesare valorile constantelor k_1, k_3, k_5, K_I, K_{II}, K_{III}. Aceste valori se pot obține prin selectare la calculator. În cazul adoptării corecte a acestor valori, în concordanță cu ecuațiile cinetice care dau chimismul reacțiilor, se poate obține o corespondență bună între rezultatele calculate și valorile măsurate experimental pentru concentrațiile componentelor în diferite momente ale reacțiilor.

În cazul în care valorile mărimilor k_i și K_i sînt greu accesibile prin metode experimentale, acestea se pot determina prin recalculări succesive ale ecuațiilor cinetice pînă la o concordanță satisfăcătoare a curbelor teoretice cu cele obținute experimental.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a obține o rezolvare rapidă prin metoda aproximărilor succesive se folosesc calculatoare analogice. În exemplul considerat se aleg inițial acei coeficienți K_i pentru care concordanța între valorile obținute experi-

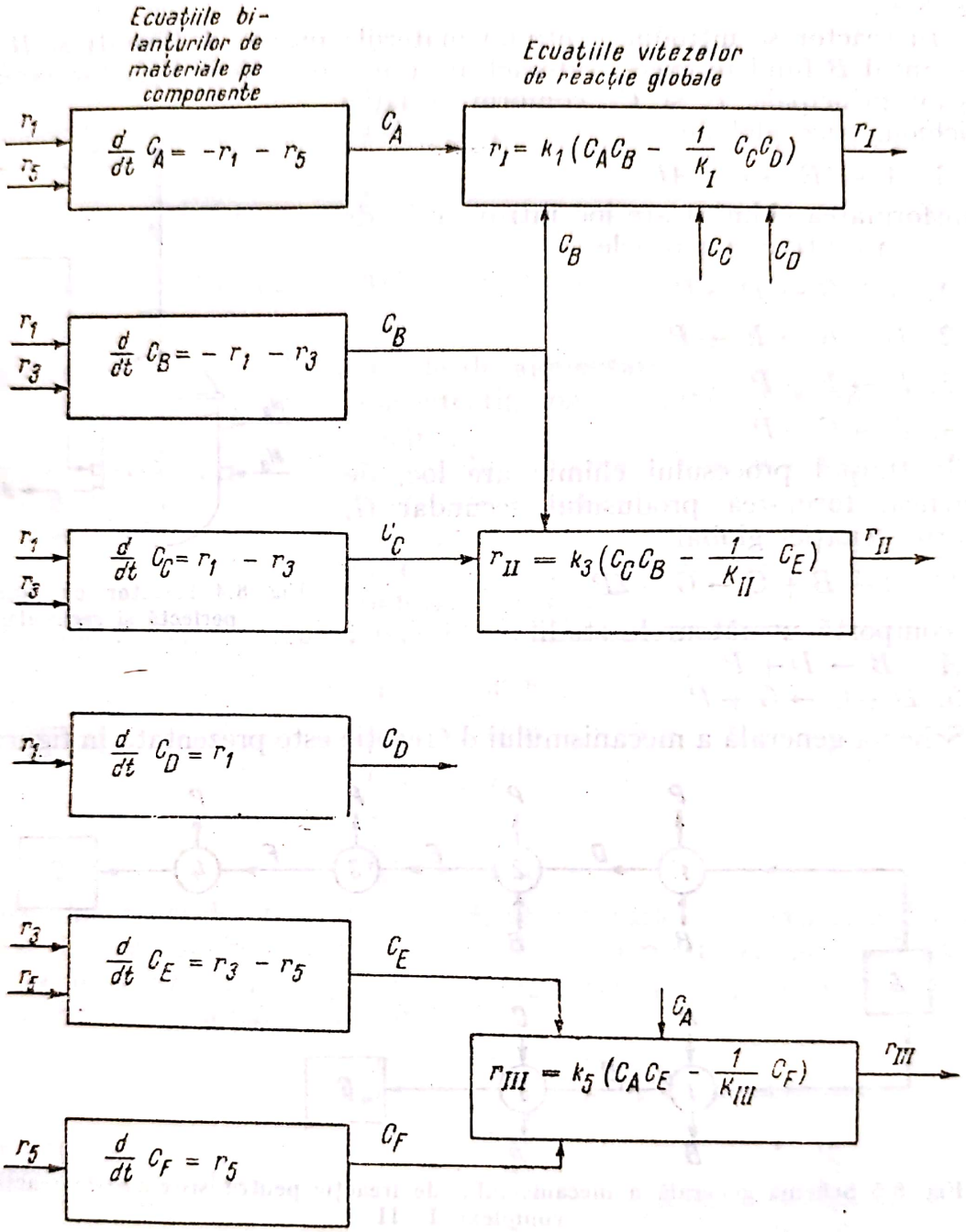


Fig. 8.3 Schema bloc pentru un sistem de reacții complexe într-un reactor discontinuu

mental și valorile calculate ale concentrațiilor de echilibru, pentru condiții inițiale impuse, este satisfăcătoare. Apoi, prin același procedeu, se găsesc valorile k_i, obținîndu-se o concordanță bună între concentrațiile calculate și cele obținute experimental.

Scanned with OKEN Scanner

8.2.2.2 Reactor continuu cu amestecare perfectă prevăzut cu condensator

Se consideră un sistem de reacții complexe, care au loc într-un reactor continuu, cu amestecare perfectă, în condiții izoterme, cu recirculare (fig. 8.4).

În reactor se introduc continuu materiile prime, A (lichid) și B (gaz), reactantul B fiind în exces. Interacțiunea acestora conduce la formarea produselor principale P și C, conform ecuației stoichiometrice globale:

I. $A + 2B \rightarrow C + 4P$

Transformarea chimică are loc într-o serie de etape consecutive și paralele:

1. $A + B \rightarrow D + P$
2. $D + B \rightarrow E + P$
3. $E \rightarrow F + P$
4. $F \rightarrow C + P$

În timpul procesului chimic are loc, de asemenea, formarea produsului secundar G, conform ecuației globale:

II. $A + B + C \rightarrow G + 2P$

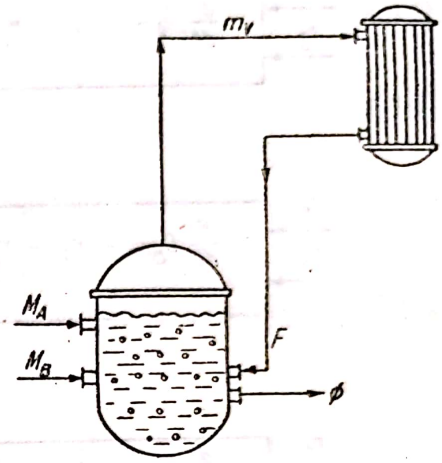


Fig. 8.4 Reactor cu amestecare perfectă și recirculare

care comportă următoarele stadii:

$A + B \rightarrow D + P$

5. $D + C \rightarrow G + P$

Schema generală a mecanismului de reacție este prezentată în figura 8.5:

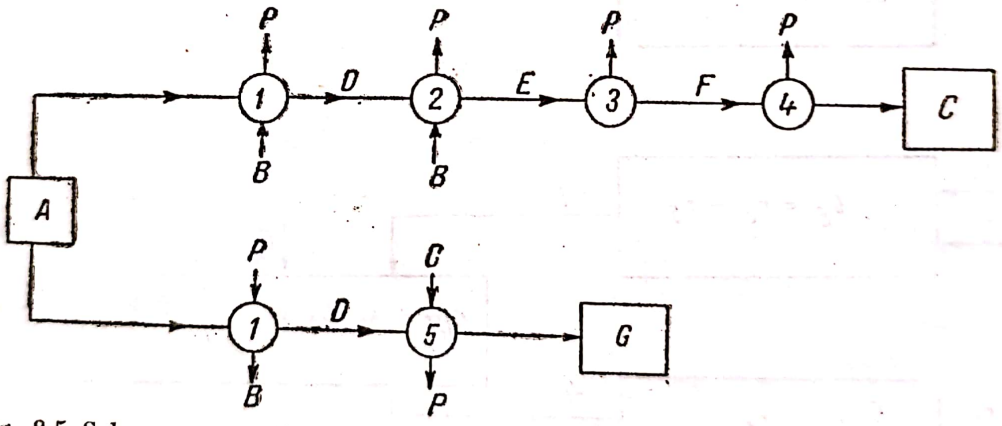


Fig. 8.5 Schema generală a mecanismului de ireacție pentru sistemul de reacții complexe I—II

Ecuațiile bilanțurilor de materiale pentru fiecare component au forma:

Component A $$\frac{d}{dt}(VC_A) = M_A - \Phi C_A - r_1 \qquad (8.22)$$

Component B $$\frac{d}{dt}(VC_B) = M_B - \Phi C_B - (r_1 + r_2) - m_v Y_B + F_B \qquad (8.23)$$

Component C $$\frac{d}{dt}(VC_C) = -\Phi C_C - m_V Y_C + F_C - (r_5 - r_4) \quad (8.24)$$

Component D $$\frac{d}{dt}(VC_D) = -\Phi C_D - (r_2 + r_5 - r_1) \quad (8.25)$$

Component E $$\frac{d}{dt}(VC_E) = -\Phi C_E - (r_3 - r_2) \quad (8.26)$$

Component F $$\frac{d}{dt}(VC_F) = -\Phi C_F - (r_4 - r_3) \quad (8.27)$$

Component G $$\frac{d}{dt}(VC_G) = -\Phi C_G + r_5 \quad (8.28)$$

Component P $$\frac{d}{dt}(VC_P) = -\Phi C_P - m_V Y_P + F_P + (r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5) \quad (8.29)$$

în care : M_A, M_B reprezintă debitele de alimentare ;

C_i — concentrația componentului i în amestecul de reacție ;

F_i — debitul de recirculare pentru componentul i ;

Φ — debitul de evacuare ;

m_V — masa amestecului de vapori ;

Y_i — fracția de component i în amestecul de vapori, conform figurii 8.4.

Ecuațiile de viteză pentru reacțiile elementare sînt :

$$r_1 = k_1 C_A C_B \quad (8.30)$$

$$r_2 = k_2 C_B C_D \quad (8.31)$$

$$r_3 = k_3 C_E \quad (8.32)$$

$$r_4 = k_4 C_F \quad (8.33)$$

$$r_5 = k_5 C_D C_C \quad (8.34)$$

Analizînd reacțiile elementare 1—4, se constată că intermediarii E și F se găsesc în reactor în cantități foarte mici, întrucît reacționează pe măsură ce se formează, adică $r_2 = r_3$, $r_3 = r_4$, deci $r_2 = r_4$. În aceste condiții reacția 1 este determinantă de viteză.

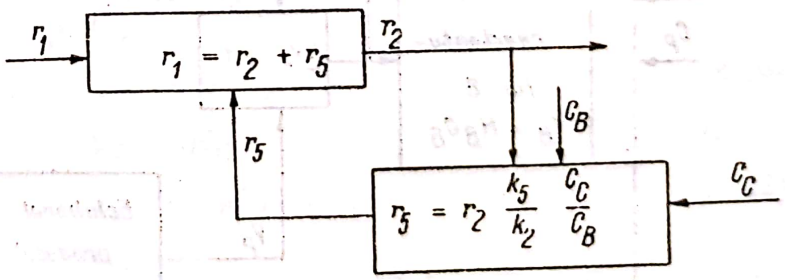


Fig. 8.6 Utilizarea ecuațiilor cinetice pentru calcularea mărimilor r_2 și r_5

Componentul D, care se formează în reacția 1, se consumă ulterior în reacțiile 2 și 5 ; deci, $r_1 = r_2 + r_5$. Această relație se va folosi pentru găsirea mărimilor r_2 și r_5 prin metoda aproximărilor succesive (fig. 8.6). Pentru aceasta, se exprimă C_D pe baza ecuației (8.31) în termeni de r_2.

Scanned with OKEN Scanner

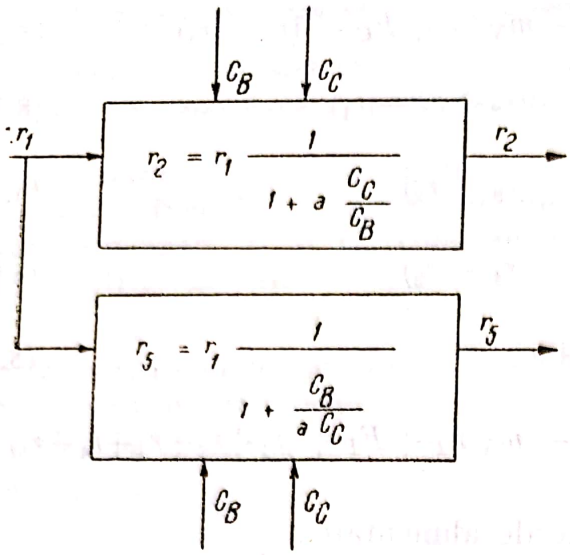


Fig. 8.7 Determinarea relațiilor pentru calcularea mărimilor r_2 și r_5.

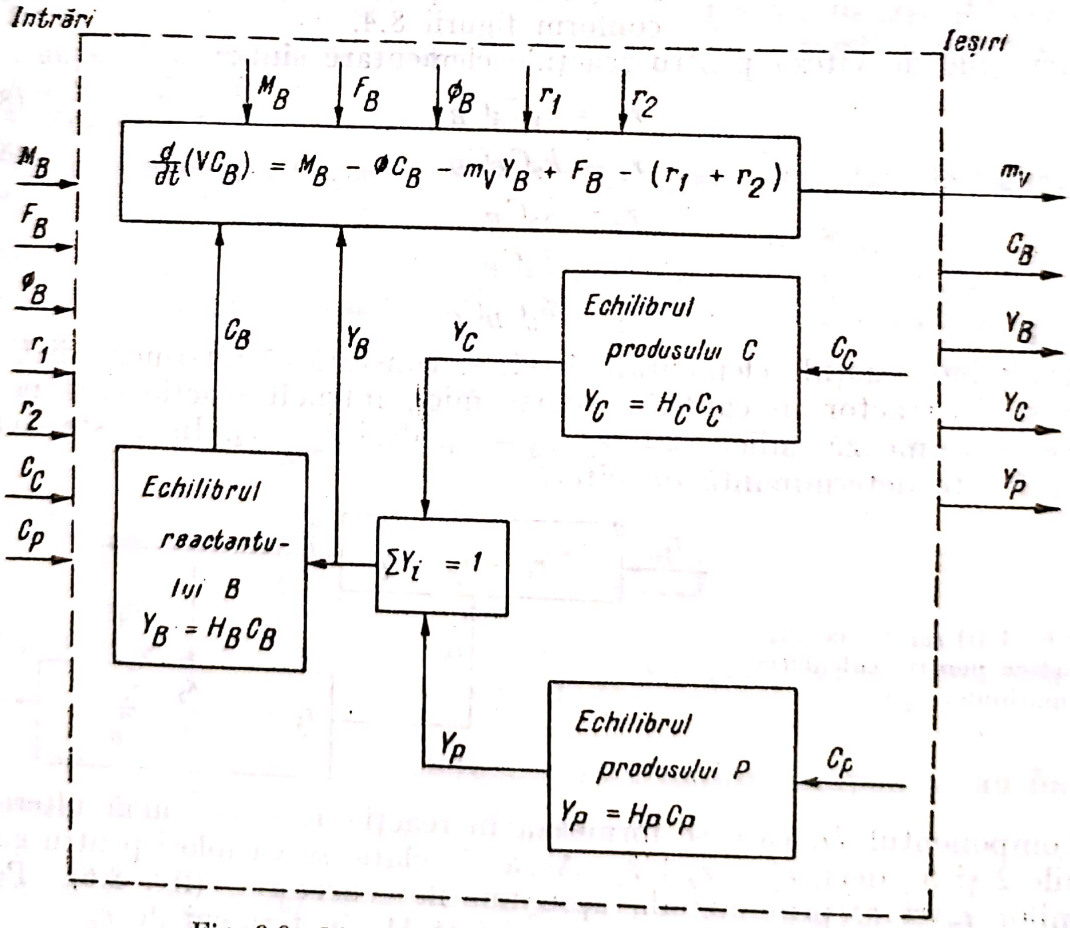


Fig. 8.8 Modelul sistemului gaz-lichid în echilibru

Pentru a simplifica ciclul iterativ de calcul, egalitatea $r_1 = r_2 + r_5$ se aduce la forma :

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{r_2}{r_2 + r_5} \tag{8.35}$$

Înlocuind expresiile vitezelor de reacție (8.31), (8.34) în relația (8.35) se obține :

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{k_2 C_B C_D}{k_2 C_B C_D + k_5 C_C C_D} \tag{8.36}$$

care se poate simplifica la forma :

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{1}{1 + \frac{k_5}{k_2}\frac{C_C}{C_B}} = \frac{1}{1 + a\frac{C_C}{C_B}} \tag{8.37}$$

în care $a = \frac{k_5}{k_2}$

Deci, $r_2 = r_1 \frac{1}{1 + a\frac{C_C}{C_B}}$ (8.38)

Analog,

$$r_5 = r_1 \frac{1}{1 + \frac{C_B}{a\, C_C}} \tag{8.39}$$

Modelul matematic pentru determinarea mărimilor r_2 și r_5 este prezentat în figura 8.7, care permite calcularea directă, fără a se recurge la operații iterative.

Se admite că în reactor temperatura se menține constantă și, de aceea, nu este necesară întocmirea bilanțului termic.

Reactantul B, în stare gazoasă, se introduce în exces mare. Deci, pentru determinarea debitului de ieșire al vaporilor se poate folosi ecuația de bilanț a componentului B.

Întrucît reactorul este cu amestecare perfectă, iar temperatura este constantă, se poate aplica legea lui Henry pentru determinarea conținutului componenților volatili B, C și P :

$$Y_B = H_B C_B \tag{8.40}$$

$$Y_C = H_C C_C \tag{8.41}$$

$$Y_P = H_P C_P \tag{8.42}$$

în care H_i este constanta lui Henry.

Pentru starea de echilibru lichid-vapori modelul matematic are forma din figura 8.8.

Modelul matematic al reactorului continuu cu amestecare perfectă și recircularea componenților volatili este prezentat în figura 8.9.

Scanned with OKEN Scanner

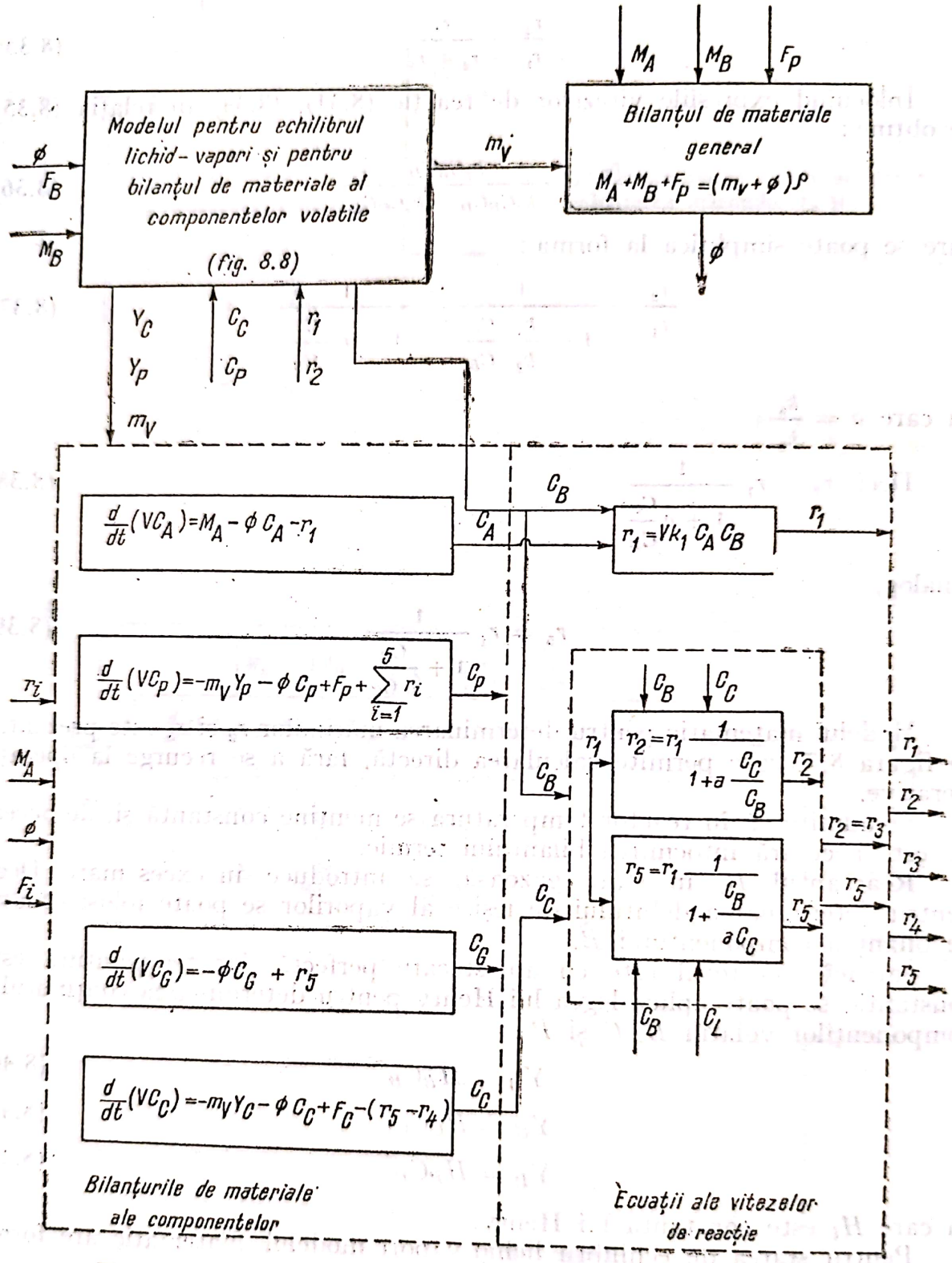


Fig. 8.9 Schema bloc a modelului matematic a reactorului continuu

Scanned with OKEN Scanner

8.2.3 MODELAREA CINETICĂ A REACȚIILOR CHIMICE ÎN SISTEME CATALITICE ETEROGENE

Cunoașterea completă a mecanismului unui proces eterogen necesită descrierea simultană a diferitelor transformări posibile și probabile în sistemul considerat. De exemplu, în cazul reformării catalitice este necesară considerarea simultană a dehidrogenării naftenelor la hidrocarburi aromatice, cracarea parafinelor superioare și izomerizarea acestora. O descriere fizică și matematică exactă a unui astfel de proces este extrem de dificil de realizat, deși reprezentarea detaliată ar fi deosebit de utilă atît pentru proiectarea, cît și pentru operarea procesului.

Modelul procesului poate varia în acurateţe de la un model empiric de viteză de reacție de ordinul 1 la un model mecanistic complex, care include caracteristicile cele mai importante ale mecanismului de reacție.

Tendința actuală în modelare este îndreptată către modelele mecanistice, care deși prezintă o importanță teoretică, nu descriu detaliat treptele mecanismului. Determinarea mecanismului real necesită colaborarea chimiștilor, fizicienilor și inginerilor chimiști. Întrucît problemele de alcătuire a modelului necesită experimentări minuțioase și analiza unui mare număr de date, colaborarea statisticienilor devine absolut necesară. Pe de altă parte, datorită faptului că modelele mecanistice sînt aproape invariabil neliniare, chiar matematicienii analiști și statisticienii sînt nevoiți să lucreze în arii din propriile domenii insuficient dezvoltate pînă în prezent.

8.2.3.1. Modelarea proceselor catalitice eterogene

Pentru alcătuirea modelului matematic, necesar alegerii tipului constructiv optim al reactorului, este utilă cunoașterea corelației între caracteristicile procesului considerat (fig. 8.10) și caracteristicile tipurilor de aparate în care acesta poate avea loc (fig. 8.11).

Conceperea modelului matematic al reactoarealor catalitice implică mai multe stadii, corespunzătoare transformării chimice ca atare și fenomenelor de transfer de masă și de căldură și aspectelor hidrodinamice (fig. 8.12).

Așa cum reiese din figura 8.12 modelarea matematică a aparatului de contact implică modelarea prealabilă la nivelul unei granule de catalizator, urmată de modelarea procesului la nivelul stratului de catalizator.

Granula de catalizator are o structură complexă, dezordonată, în care coexistă zone dese, zone cu interstiții accesibile gazului, fisuri și spații goale cu acces limitat pentru gaz, ceea ce complică cercetarea experimentală și modelarea proceselor pentru granule poroase. Pentru depășirea acestor dificultăți se utilizează o serie de coeficienți empirici care reprezintă corecții în funcție de porozitate, neomogenitate, ramificarea porilor, diametrele și rugozitatea acestora. Toți acești coeficienți de corecție se înglobează într-un singur coeficient care este o măsură a difuziei interne, definită ca raportul dintre coeficientul efectiv de difuzie și cel calculat (v. relația 6.73).

Compararea coeficienților de difuzie calculați și determinați experimental indică pentru acest raport valori cuprinse între 0,1 și 0 2.

Scanned with OKEN Scanner

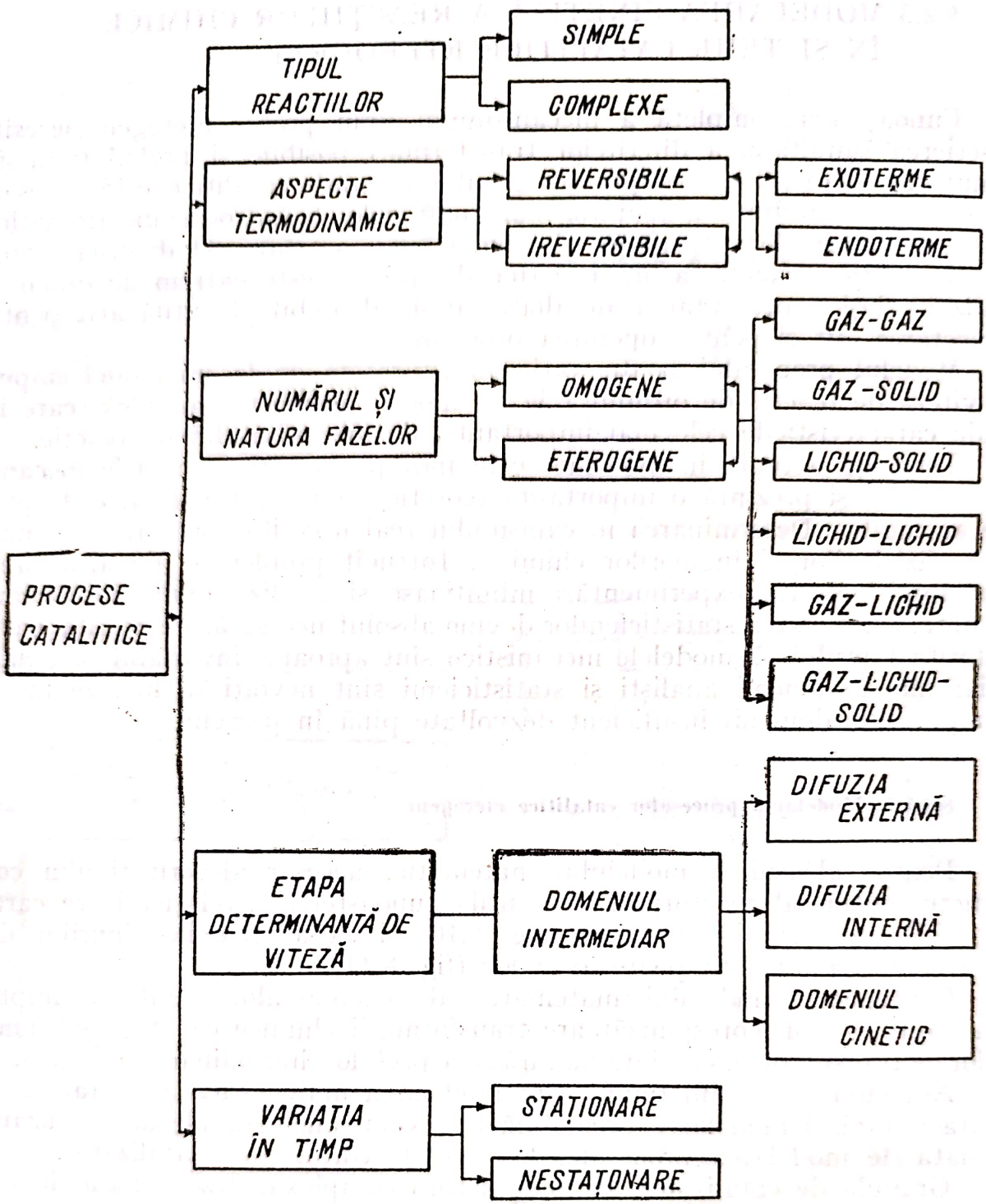


Fig. 8.10 Clasificarea proceselor catalitice

Cele mai eficiente metode pentru stabilirea valorilor coeficienților efectivi de difuzie sînt cele care se bazează pe precizarea gradului de utilizare a suprafeței interioare a catalizatorului funcție de modificarea mărimii granulei. Aceasta face posibilă estimarea valorii efective a coeficientului de difuzie în timpul reacției, permițînd indicarea structurii optime a granulei într-un anumit proces catalitic.

Scanned with OKEN Scanner

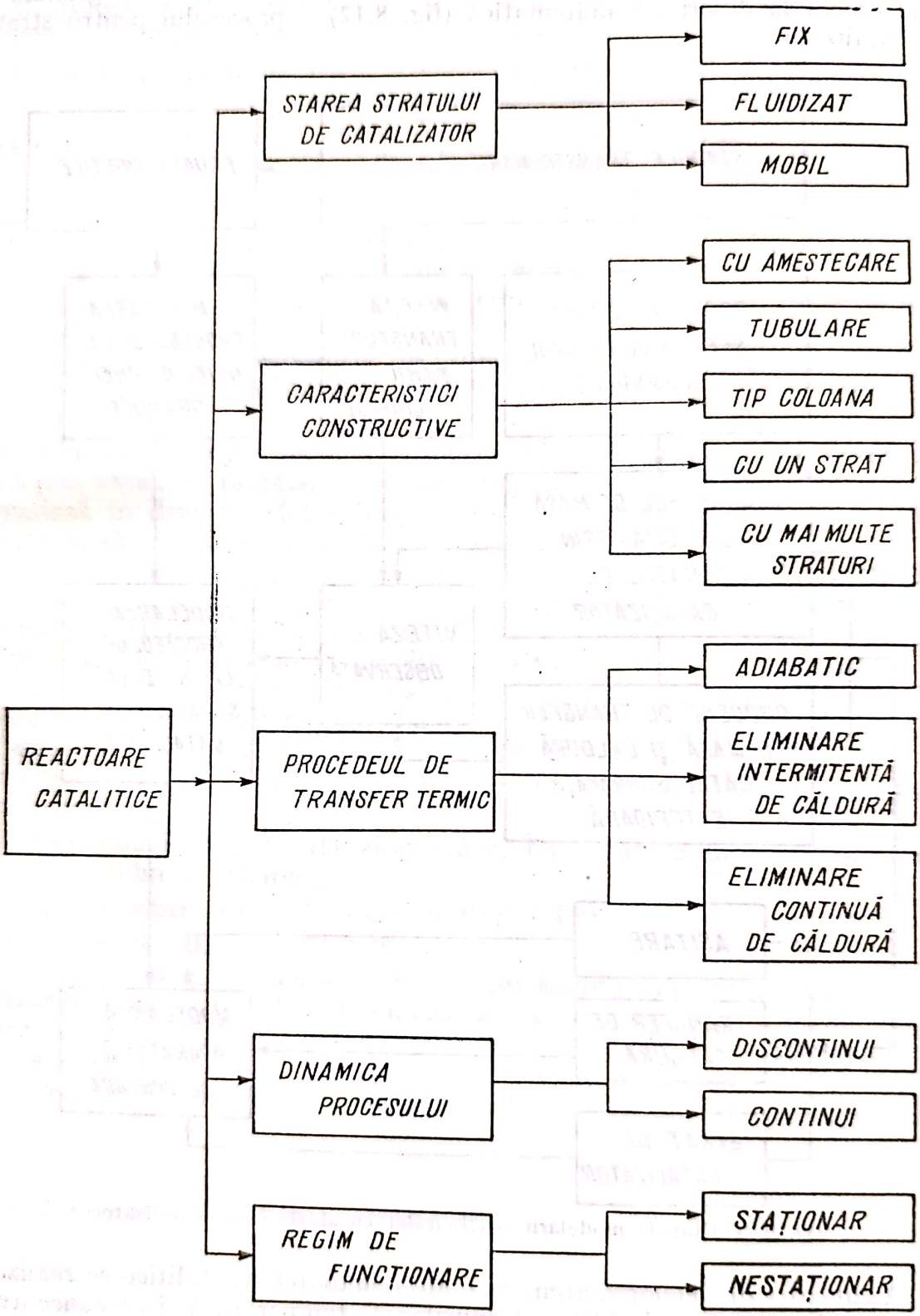


Fig. 8.11 Clasificara reactoarelor catalitice

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza rezultatelor modelării procesului pentru o singură granulă se poate trece la descrierea matematică (fig. 8.12) a procesului pentru stratul de catalizator.

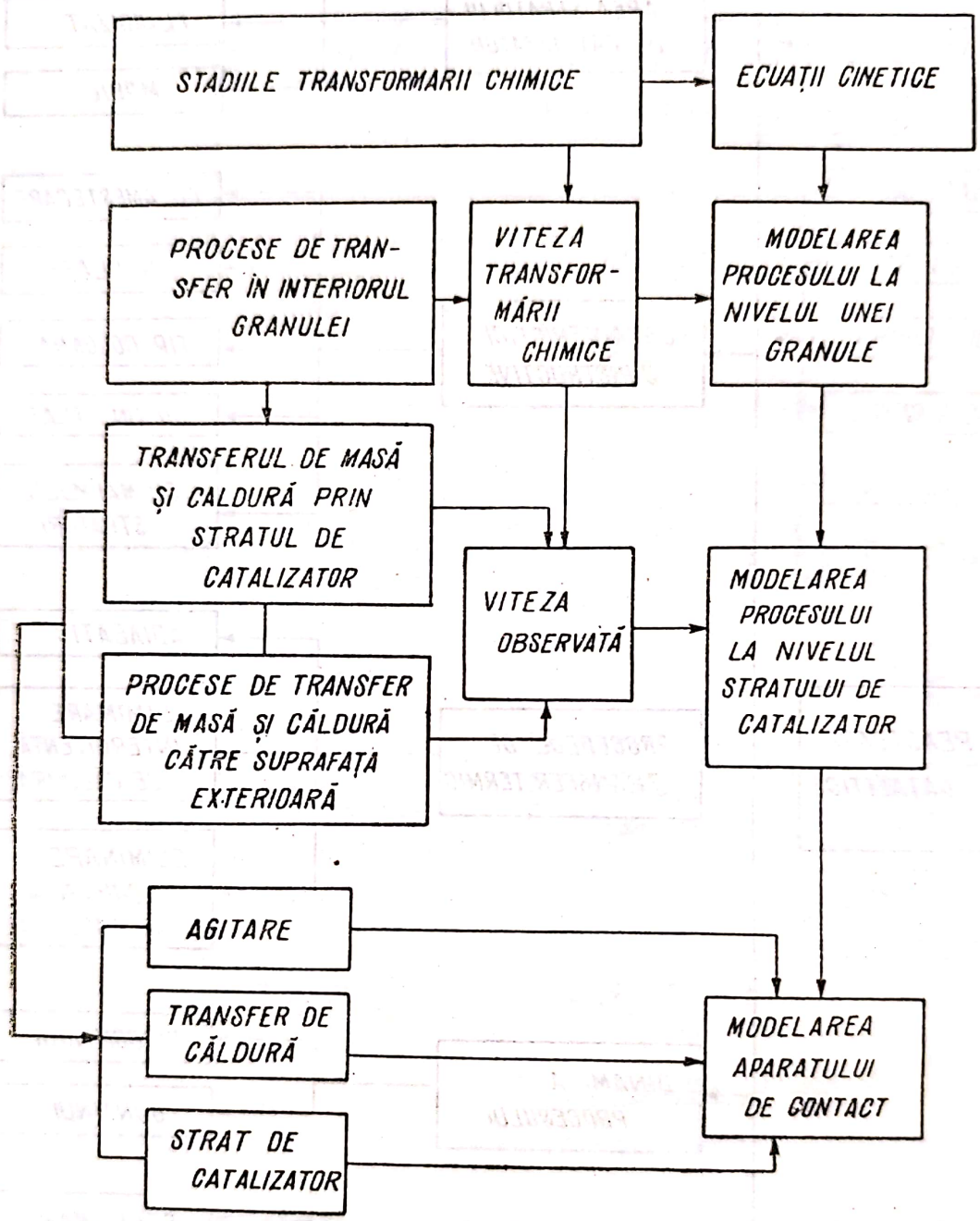


Fig. 8.12 Etapele modelării reactoarelor cu strat fix de catalizator

Alcătuirea modelelor matematice ale reactoarelor catalitice se realizează prin considerarea proprietăților cîmpurilor de temperatură și de concentrație ale fiecărei faze în reactor și a particularităților transferului de căldură și de masă între faze.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă vitezele liniare componente nu influențează viteza globală a procesului, atunci procesul staționar în stratul de catalizator poate fi descris de modelul quasiomogen :

$$\text{div } (D_i \text{ grad } C_i) - \text{div } (V, C_i) - r_i(C_i \ldots, C_e, T) = 0 \qquad (8.43)$$

$$\text{div } (\lambda \text{ grad } T) - \text{div } (V, C_p, T) + \sum_1^n Q_i r_i(C_1, \ldots, C_n, T) = 0 \qquad (8.44)$$

în care : V reprezintă viteza fluxului ;
r_i — viteza de reacție ;
C_i — concentrația componentului i ;
λ — conductibilitatea termică a granulei de catalizator ;
T — temperatura ;
D_i — coeficientul de difuzie ;
Q_i — efectul termic al reacției ;
$i = 1, 2, \ldots, n$.

Modelul cuasiomogen include termeni, atît pentru transferul de masă în direcțiile axială și radială, cît și termeni referitori la proprietățile fizice care variază în decursul desfășurării procesului, ceea ce îi conferă o aplicabilitate largă, dar și un grad înalt de complexitate.

Dificultatea elaborării unor astfel de modele a făcut necesară adoptarea unor forme particulare, simplificate, obținute prin neglijarea termenilor de mai mică importanță pentru procesul studiat.

Cele mai frecvente modele simplificate sînt :

— modelul fără amestecare axială ;
— modelul fără amestecare radială.

Parametrii care determină performanța reactorului pentru un sistem dat reacție-catalizator și care trebuie considerați la alcătuirea modelului adecvat sînt :

— operaționali (compoziția alimentării, temperatura de lucru și temperatura agentului de răcire) ;
— fizici (coeficienții de transfer : criteriul Pé) ;
— chimici (energii de activare).

Cu toate acestea, obținerea de informații asupra unui proces particular este posibilă numai atunci cînd analiza se bazează pe date experimentale suficient de exacte. Astfel, o analiză a datelor efectuată în scopul obținerii unui model cinetic nu se dovedește de real folos dacă reactorul operează într-un regim în care treapta determinantă de viteză este transferul de masă.

8.2.3.2 Alegerea modelului matematic adecvat

La stabilirea modelului cinetic al unui proces eterogen apare problema alegerii modelului adecvat dintr-un număr de modele alcătuite prin postularea mai multor mecanisme posibile. O astfel de selectare se poate realiza cu sau fără utilizarea calculatoarelor.

Scanned with OKEN Scanner

Un procedeu care nu implică folosirea calculatoarelor presupune următoarele două etape :

— eliminarea preliminară a modelelor inadecvate, pe baza unor considerente prestabilite ;

— liniarizarea modelelor rămase și stabilirea concordanței acestora cu datele experimentale.

În prima etapă modelele evident inadecvate sînt eliminate prin reprezentarea datelor vitezei de reacție inițiale în funcție de o variabilă independentă, cum ar fi presiunea sau compoziția.

De exemplu, pentru o reacție de forma

$$2A \rightleftarrows B + C$$

pot fi postulate trei modele de tip Hougen-Watson :

$$r_1 = \frac{kK_AL(p_A^2 - p_Bp_C/K)}{1 + K_Ap_A + K_Bp_B} \tag{8.45}$$

$$r_2 = \frac{kK_AL(p_A^2 - p_Bp_C/K)}{(1 + K_Ap_A + K_Bp_B)^2} \tag{8.46}$$

$$r_3 = \frac{kK_BKL(p_A^2/p_C - p_B/K)}{1 + K_Ap_A + K_BKp_A^2/p_C} \tag{8.47}$$

în care : K_i reprezintă constanta de adsorbție la echilibru pentru componentul i ;

k — constanta vitezei de reacție directă ;

p_i — presiunea parțială a componentului i ;

L — concentrația totală a centrilor activi ;

K — constanta de echilibru a reacției totale.

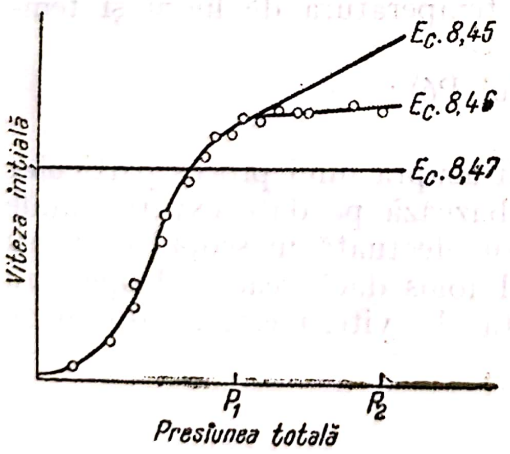


Fig. 8.13 Variația vitezei inițiale cu presiunea în sisteme eterogene

Reprezentarea vitezei de reacție inițială în funcție de presiunea totală pentru cele trei modele postulate (ecuațiile 8.45—8.47) conduce la curbele din figura 8.13.

Întrucît curba obținută din datele experimentale, în același sistem de coordonate, are o aliură asemănătoare cu curba corespunzătoare modelului descris de ecuația (8.46) este evident că acest model este cel adecvat, ceea ce conduce la eliminarea modelelor descrise de ecuațiile (8.45) și (8.47).

Deși în acest caz presiunea este variabila cea mai potrivită, este totuși posibilă și reprezentarea în funcție de compoziția fluxurilor de alimentare, de conversie sau temperatură. Această selectare poate fi realizată, de asemenea, prin liniarizarea acestor trei modele și examinarea deviațiilor de la liniaritate ale curbelor corespunzătoare.

Scanned with OKEN Scanner

Datele experimentale prezentate în figura 8.13 pot corespunde la mai multe modele. Astfel, dacă datele sînt luate la o presiune P_1 în loc de P_2, ambele modele (ecuațiile 8.45 și 8.46) pot fi considerate adecvate.

Cea de a doua treaptă a procesului de selectare a modelelor este liniarizarea modelelor concurente rămase și analiza concordanței acestora cu datele prin metoda celor mai mici patrate neponderate.

Criteriile pentru eliminarea unui model sînt :

— lipsa concordanței modelului cu datele experimentale ;

— caracteristici inacceptabile ale parametrilor estimați. De exemplu, valorile constantelor de adsorbție trebuie să fie pozitive și să posede coeficienți de temperatură negativi.

Dintre cîteva modele cu valori acceptabile ale parametrilor se alege modelul care prezintă cea mai mică medie patratică reziduală.

Prima etapă a metodei descrise prezintă avantajul reținerii certe a modelului adecvat, chiar dacă eliminarea modelelor inadecvate nu este completă. Dezavantajele acestei metode pot fi rezumate astfel :

— imposibilitatea liniarizării modelelor Hougen-Watson, care presupun adsorbția pe doi centri activi ;

— limitarea, din considerente de liniarizare, la seturi de date izoterme ;

— imposibilitatea sesizării diferențelor subtile dintre modelele posibile n condițiile variației unui singur parametru.

— inadvertențele cauzate de folosirea metodei celor mai mici patrate niare neponderate în scopul estimării valorilor acceptabile ale parametrilor.

Un alt procedeu de selectare a modelelor adecvate implică un ciclu iterativ între datele experimentale și calculator (fig. 8.14).

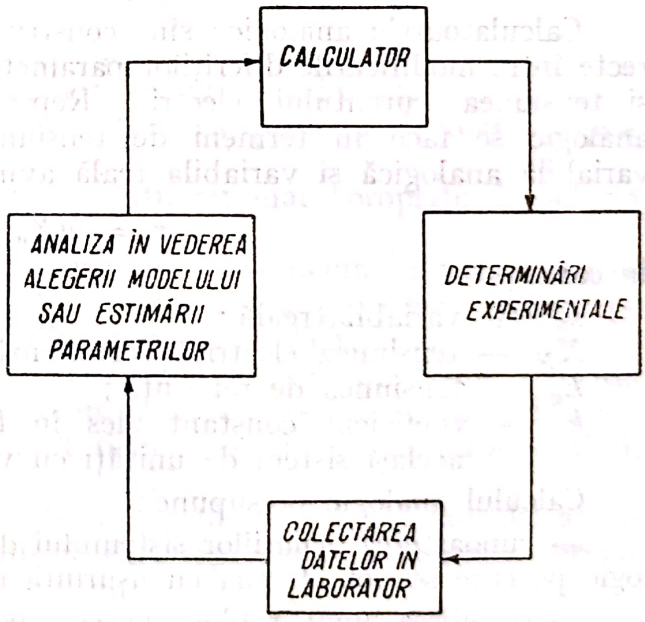


Fig. 8.14 Ciclul iterativ de selectare a modelului adecvat

Cazul cel mai general este cel în care există mai multe modele complexe, fiecare model fiind influențat de mai multe variabile independente. Modelele care trebuie considerate sînt :

— modelul în care adsorbția este treapta determinantă de viteză ;

— modelul în care reacția de suprafață este treapta determinantă de viteză.

Cunoașterea domeniului variabilelor experimentale de interes pentru un anumit studiu permite alegerea unui set inițial de date, suficient de larg, în scopul estimării tuturor parametrilor din modelele considerate. În cazul modelelor neliniare se utilizează pentru estimarea acestor parametri metoda celor mai mici patrate neliniare.

Scanned with OKEN Scanner

Complexitatea modelelor matematice care descriu reactoarele chimice industriale face imposibilă găsirea de soluții prin metode analitice. Progresele înregistrate în analiza numerică și accesibilitatea calculatoarelor digitale de viteză mare înlătură această dificultate.

Utilizarea calculatoarelor permite :

— tabelarea valorilor termodinamice utilizînd ecuațiile de stare general admise ;

— reglarea parametrilor ecuațiilor prin metode statistice care pot reprezenta cel mai bine rezultatele experimentale ;

— studiul dinamicii reactoarelor, stabilității și controlului acestora.

Proiectarea în ingineria chimică implică calcule dificile și numeroase și considerarea a diferite tipuri de aparatură din care se selectează pe anumite baze tipul optim.

De exemplu, o reacție poate fi efectuată într-un reactor discontinuu sau într-un reactor continuu, cu amestecare ideală, sau cu deplasare totală. La fiecare din aceste tipuri de reactoare există mai mulți parametri care pot fi variați și, prin urmare, este de dorit să se calculeze cel mai eficient tip de reactor din fiecare categorie, pentru a compara proiectele și a stabili pe cel optim. Aceasta comportă un mare număr de calcule ce se repetă și folosirea calculatoarelor devine, astfel, imperios necesară.

Calculatoarele permit reducerea timpului necesar calculelor de proiectare. Studiile de simulare realizate prin aplicarea calculatoarelor prezintă avantajul lucrului în condiții lipsite de risc pentru aparatură.

Principalele tipuri de mașini de calcul utilizate în studiul proceselor chimice sînt calculatoarele analogice și cele digitale.

Calculatoarele analogice sînt construite pe principiul unei analogii directe între modificările diferiților parametri (concentrație, temperatură etc.) și tensiunea curentului electric. Reprezentarea variabilelor în calculul analogic se face în termeni de tensiuni electrice, legătura dintre fiecare variabilă analogică și variabila reală avînd forma :

$$x_n = k(X_n/E_0)$$

în care :

x_n este variabila reală ;
X_N — tensiunea electrică corespunzătoare modelului analogic ;
E_0 — tensiunea de referință ;
k — coeficient constant ales în funcție de problemă și cifrat în același sistem de unități cu variabila reală.

Calculul analogic presupune :

— cunoașterea ecuațiilor sistemului de studiat ; se caută modelul analogic pe care se pot efectua cu ușurință măsurătorile ;

— stabilirea unui tablou de corespondență între diferitele variabile ale modelului analogic și ale sistemului studiat, care permite să se determine unele în funcție de celelalte ;

— aplicarea la model a solicitărilor analoage cu cele ale problemei de studiat ;

— măsurarea răspunsului la aceste solicitări ;

Scanned with OKEN Scanner

— traducerea rezultatelor măsurării prin intermediul tabloului de corespondență pentru a găsi adevăratele valori ale mărimilor fizice și chimice ale problemei puse.

În acest mod, calculatorul analogic permite obținerea directă a rezultatelor și cercetarea într-un timp relativ scurt a diverselor variante ale procesului rezultate prin modificarea structurii modelului sau a parametrilor acestuia.

Particularitatea calculatoarelor analogice constă în continuitatea modului de acțiune și, implicit, în viteza mare de calcul.

Dezavantajele mașinilor de calcul analogice sînt: precizia redusă și domeniul de aplicabilitate relativ limitat. Astfel, calculatoarele analogice sînt utile în rezolvarea unor modele simple, cum ar fi cele cu deplasare ideală și amestecare perfectă, cu condiția ca ecuațiile cinetice să nu aibă forme prea complicate.

Dacă la conceperea unui model cinetic sînt necesare mai mult de zece blocuri neliniare, apar dificultăți în obținerea preciziei dorite. Aceasta se referă, îndeosebi, la procese reversibile, unde sînt necesare investigații în imediata vecinătate a echilibrului.

Modelarea proceselor catalitice, care prezintă un grad înalt de complexitate, se realizează prin intermediul calculatoarelor digitale.

Modelarea pe un calculator numeric (digital) implică efectuarea unei activități laborioase în vederea alcătuirii algoritmului și a programului. O pondere importantă în rezolvarea problemelor date o au procedeele numerice de integrare a ecuațiilor diferențiale.

Procedeele de rezolvare numerice trebuie să îndeplinească o serie de condiții preliminare și anume:

— fezabilitate de realizare pe calculator;

— stabilitate, în sensul neacumulării erorilor incidentale;

— domeniu relativ îngust al informațiilor de prelucrat în toate etapele de calcul;

— posibilitate de obținere a unei soluții cît mai apropiate de soluția exactă.

Întrucît aceste condiții sînt uneori incompatibile devine necesară găsirea unei soluții de compromis rezonabile. De exemplu, procedeele bazate pe aplicarea ecuațiilor diferențiale multidimensionale explicite conduc la aproximații satisfăcătoare, în sensul rezolvării problemelor, printr-un algoritm simplu, cu precizia dorită. Principalul inconvenient rezidă în condiționarea stabilității, adică în existența unei limitări în intervalul imediat aproximării, ceea ce are ca rezultat mărirea duratei de calcul.

De multe ori, în rezolvarea unui set de probleme dat, s-a dovedit avantajoasă utilizarea unui calculator hibrid, care reprezintă un complex format dintr-un calculator digital și unul analogic.

Folosirea calculatoarelor în modelarea proceselor a deschis un nou orizont proiectării științifice. Cu toate acestea, soluții complete au fost obținute numai pentru cazuri relativ simple.

În procesele de sinteză organică, interferența fenomenelor fizice cu complexitatea sistemelor de reacții conduce la modele deosebit de complicate, a căror alcătuire și rezolvare ridică probleme de o considerabilă dificul-

Scanned with OKEN Scanner

tate. Aceasta explică numărul relativ mic al modelelor matematice realizate pentru tehnologiile organice, în raport cu numărul impresionat de compuși organici cu aplicabilitate practică. Perfecționarea tehnologiilor produselor organice prin intermediul modelării matematice este în strînsă corelație cu progresele viitoare în domeniul metodelor de investigare și a tehnicii de calcul.

BIBLIOGRAFIE

1. April, G. C., Pike, R. W. Ind. Eng. Chem. *Proc. Design and develop.*, **13** (1), 1, 1974.
2. Andrew, S. M. Brit. Chem. Eng., **14** (8), 1057, 1969.
3. Beaver, C. H. J., Marondas, N. G. Brit. Chem. Eng., **11** (9), 1031, 1966.
4. Bonath, B., Förtsch, B., Saeman, R. Chem. Ingr. Techn., **38** (7), 739, 1966.
5. Billingsley, D. S. Ind. Eng. Chem., **50** (5), 741, 1958.
6. Boreskov, G. K., Slinko, M. G. Him. Prom., **1**, 22, 1964.
7. Burovoi, I. A., Diaciko, A. G. Him. Prom., **9**, 788, 1962.
8. Cohen, G. D. Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **4** (4), 471, 1965.
9. Costa, P., Trevissoi, C. Chem. Eng. Sci., **8**, 2195, 1973.
10. Dobkin, V. M. Him. Prom., **3**, 168, 1968.
11. Drakeford, J. Chem a Process Engng. **45** (2), 77, 1964.
12. Dumitrescu, St., Dumitrescu, I., Paiu, O. *Aplicații inginerești ale calculatoarelor, cu exemple din industria petrolieră și petrochimică*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1974.
13. Florescu, M. Rev. de chimie, **23** (10), 581, 1972.
14. Florescu, M. Rev. de chimie, **25** (1), 1974.
15. Franks, R. G. E. *Mathematical modeling in chemical engineering*, John Wiley æ Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1966.
16. Gelain, Ch. Chim. et Industrie-Génie chimique, **102** (7), 984, 1969.
17. Glide, A. *Metode matematice în industria chimică*, Ed. tehnică, București, 1971.
18. Grigoriu, H. Rev. de chimie, **17** (5), 293, 1966.
19. Grigoriu, I. Rev. de chimie, **22** (8), 493, 1971.
20. Hartmann, K., Slinko, M. G. *Kybernetische Methoden in der Chemie und Chemischen Technologie. Methoden und Programme zur Berechnung chemischer Reaktoren*, Akademie-Verlag, Berlin, 1972.
21. Horn, F. Chem. Eng. Sci., **15**, 176, 1961.
22. Iordache, C., Smigelschi, O., Mihail, R. Rev. de chimie, **25** (6), 430, 1974.
23. Jenson, G., Jeffreys, M. *Mathematical Methods in Chemical Engineering*, Mc. Graw-Hill Book Co., London, 1963.
24. Jorgensen, P. Chim. et Industrie-Génie chimique, **101** (4), 525, 1969.
25. Kafarov, V. V. Him. Prom., **4**, 293, 1966.
26. Kittrell, J. R., Mezaki, J. R. Ind. Eng. Chem., **59** (2), 28, 1967.
27. Mentzen, D. Chem. et Industrie-Génie chimique, **102** (1), 37, 1969.
28. Mihail, R., Iordache, C. Studii și Cercet. Chim., Acad. R.S.R., **20**, 1337, 1972.
29. Mihoc, Gh., Ștefănescu, A. *Programarea matematică*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1973.
30. Kropholler, H. W., Spikins, D. J., Whalley, F. Chem. and Process Engng, **47** (11), 65, 1966.
31. Nikiforuk, P. N., Tinker, E. B. Brit. Chem. Eng., **9** (1), 17, 1964.
32. Noonan, R. P. Chem. Engng., **76** (12), 112, 1969.
33. Ostrovschi, G. M., Volin, J. M. *Metodî optimizații himiceskih reaktorov*, Izd. Him., Moskva, 1967.
34. Parker, W. A., Prados, J. W. Chem. Eng. Progr., **60** (6), 1964.
35. Salvadori, M. G., Baron, M. L. *Metode numerice în tehnică*, Ed. tehnică, București, 1972.

Scanned with OKEN Scanner

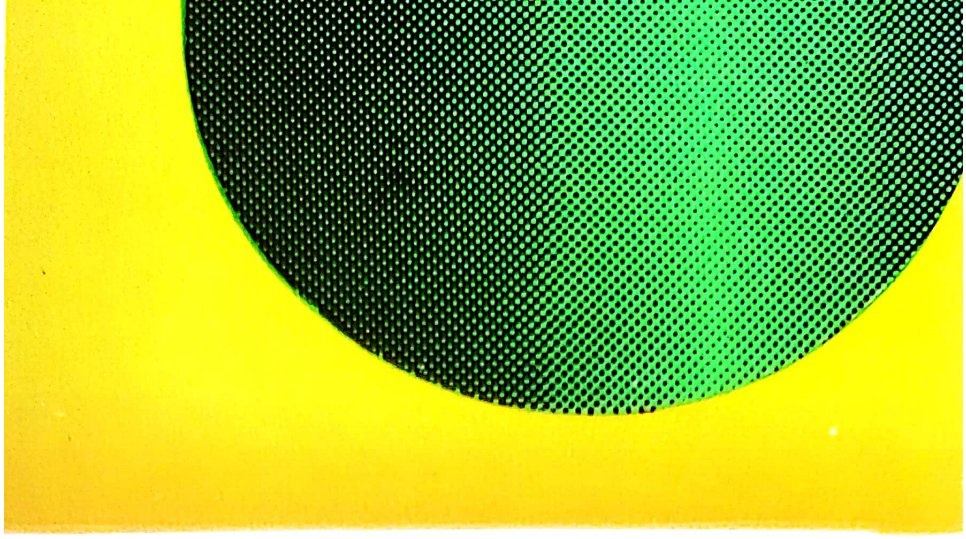
36. Sheel, J. G. P., Crowe, C. M. Canad. J. Chem. Eng., **48**, 100, 1970.
37. Shepherd, T. M., Vincent, C. A. Chem. Brit., **9** (2), 66, 1973.
38. Trambouze, P. Rev. Inst. Franc. Pétrole, **16** (6), 736, 1961.
39. Trambouze, P., Badgueraham an, M. Chem. et Industrie-Génie chimique, **91** (1), 1, 1964.
40. Trambouze, P. Chim. et Industrie-Génie chimique, **99** (9), 1225, 1968.
41. Umeda, T., Skinds, A., Tazaki, E. Ind. Eng. Chem.. Process Design and develop., **11** (1), 1, 1972.
42. Ungureanu, S. *Calculatoare analogice în ingineria chimică*, Ed. C.D.I.C.P., București, 1968.
43. Vaclovek, V., Kubicek, M., Hlavacek, V., Marek, M. Collection Czechoslov. Chem. Commun., **33** (11), 3653, 1968.
44. Van Heerden C. Ind. Eng. Chem., **43**, 1242, 1953.
45. Van Heerden C. Chem. Eng. Sci., **8**, 133, 1958.
46. Westerterp, K. R. Chem. Eng. Sci., **17**, 423, 1962.
47. Williams, T. J. Ind. Eng. Chem., **62** (12), 95, 1970.
48. Womacek, J. W. Chem. Process Engng., **45** (2), 72, 1964.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

ERATĂ

Pag.	Rîndul	În loc de	Se va citi
161	Tabelul 5—18	cal	J
	idem	J	cal
166	Tabelul 5—23	—	—COOH
	coloana 1, rîndurile 9 și 10	—	O
166	Tabelul 5—25 coloana 1, rîndul 4	—	S
174	Tabelul 5—31 coloana 1 rîndul 4	Cl	C_6H_5
274	fig. 7.3	$\frac{F_A + MF_A}{X_A + dX_A}$	$\frac{M_A + dM_A}{X_A + dX_A}$
274	fig. 7.4	$\frac{\tau}{C_{AB}}$	$\frac{\tau}{CA_0}$



Au mai apărut :

Floarea O., Jinescu Gheorghiță – Procese intensive în operațiile unitare de transfer, seria „Inginerie chimică", 278 pag., 29 lei.

Suciu Gh. – Progrese în procesele de prelucrare a hidrocarburilor, 400 pag., 26 lei.

Blaga A., Robu C. – Chimia și tehnologia polimerilor pentru pelicule, 376 pag., 28 lei.

Tudose R. Z. – Procese și utilaje în industria de prelucrare a compușilor macromoleculari, 526 pag., 29 lei.

Vor apărea :

Oniscu C. – Tehnologia proceselor de biosinteză.

Laiber V., David D. – Calculatoare electronice în industria chimică.

Bănescu A., Radulian D. – Sistematizarea calculelor aparatelor în industria chimică.

Dutkai E. – Coloane cu umplutură în industria chimică.

Florescu N. – Tendințe în dezvoltarea industriei chimice.

Lei 26

Scanned with OKEN Scanner

Au mai apărut :

Floarea O., Jinescu Gheorghiță – Procese intensive în operațiile unitare de transfer, seria „Inginerie chimică", 278 pag., 29 lei.

Suciu Gh. – Progrese în procesele de prelucrare a hidrocarburilor, 400 pag., 26 lei.

Blaga A., Robu C. – Chimia și tehnologia polimerilor pentru pelicule, 376 pag., 28 lei.

Tudose R. Z. – Procese și utilaje în industria de prelucrare a compușilor macromoleculari, 526 pag., 29 lei.

Vor apărea :

Oniscu C. – Tehnologia proceselor de biosinteză.

Laiber V., David D. – Calculatoare electronice în industria chimică.

Bănescu A., Radulian D. – Sistematizarea calculelor aparatelor în industria chimică.

Dutkai E. – Coloane cu umplutură în industria chimică.

Florescu N. – Tendințe în dezvoltarea industriei chimice.

Lei 26

Scanned with OKEN Scanner